RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 *settembre* 1909.

Zoologia. — *Le nostre ultime ricerche sulla fillossera della vite* (fino al settembre 1909) (Nota 17ª). Nota del Socio B. Grassi e di A. Foà.

Queste nostre ricerche (1) hanno lo scopo di completare quelle iniziate negli anni precedenti. Si tratta di questioni di cui già si intravedeva la soluzione e per sè stesse piccole, ma che avendo diretta attinenza colla pratica, avrebbero potuto fuorviarla se non fossero state definitivamente risolute con tutto il rigore scientifico.

Riservando i particolari al lavoro esteso, che speriamo di poter pubblicare quanto prima, ci limitiamo qui ad un breve riassunto.

***

I. Una questione che ci aveva molto preoccupati negli anni antecedenti riguarda il destino delle uova delle virginopare attere radicicole.

Dopo di aver dimostrato per i primi, contrariamente a quanto tutti supponevano prima di noi (2), in maniera assoluta che le neonate dalle uova

(1) Ringraziamo il Ministero di agricoltura che ci ha permesso di continuare e di completare le nostre ricerche.

(2) Noi abbiamo distinto tra le figlie delle gallicole, neonate con caratteri di radicicola e neonate con caratteri di gallicola nella nostra prima Nota, pubblicata nel fascicolo dei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, comprendente le Comunicazioni perve-

di madri gallicole (ossia che le uova di madri gallicole) sono di due sorta, le une destinate a diventare gallicole e le altre radicicole, ci siamo domandati se qualche cosa di simile succedesse per le radicicole, cioè se le loro uova fossero predestinate o no a produrre sessupare alate, o virginopare attere radicicole. Tutte le osservazioni fatte l'anno scorso deponevano contro la predestinazione, e noi tenendo presente anche il modo di svilupparsi delle due forme, caratterizzato dal fatto che certi individui, dopo aver accennato specialmente per i caratteri delle antenne, a diventare madri attere, percorrevano la via di sessupare e viceversa, avevamo concluso: « tutto ben ponderato è molto verosimile che le neonate non siano predestinate a diventare madri attere piuttosto che alate, ma la dimostrazione assoluta non è ancora data » (20 ottobre 1908).

Il Börner, nella sua pubblicazione del principio di maggio 1909, ammetteva la cosa come dimostrata, cioè negava in modo assoluto questa predestinazione. Egli asseriva che le neoradicicole sono potenzialmente eguali e, a seconda della temperatura, dell'umidità del terreno e delle condizioni dei succhi delle radici, diventano o no alate. La sua persuasione però sembrava piuttosto dettata da un'idea preconcetta, che generata dagli esperimenti; in fatti, gli esperimenti da lui riferiti, non ancora condotti, come egli dice, su vasta scala e con tutte le necessarie variazioni, indicavano soltanto che i figli della prima generazione dell'anno (cioè della generazione che passò l'inverno) tenuti a temperatura bassa (circa + 5° C), si sviluppavano lentamente e portati poi in camera calda maturavano in luglio quando già si trovavano le preninfe (quarta generazione dell'anno). Viceversa potevano le neonate che già si erano avviate al riposo invernale, in ottobre in camera calda crescere e depositare le uova. Infine egli è riuscito ad ottenere ninfe dalla prole della seconda generazione dell'anno, che durante i mesi di giugno e luglio era stata tenuta a bassa temperatura.

È molto difficile d'intendere questa parte del lavoro del Börner, perchè non è specificato se nei primi due casi abbia allevato o no alate, sembra però risultare dal contesto che egli abbia ottenuto sole madri attere. Di più, stando a questa citazione del Börner, le alate si svilupperebbero alla quarta generazione, mentre egli stesso ha pubblicato che nel 1907 le alate si differenziarono durante la terza generazione, forse esclusivamente.

Noi abbiamo verificato l'anno scorso e quest'anno che veramente le prime alate compaiono durante la terza generazione (1), però in questa generazione

---

nute all'Accademia fino al 1° settembre 1907. La Nota dei dott. Foà e Grandori (Nota 3ª) sulle speciali differenze tra neogallicole-gallicole e neogallicole-radicicole, è stata comunicata nella seduta dei Lincei del 1° marzo 1908 e pubblicata pochi giorni dopo.

(1) Chiamiamo prima generazione quella costituita dalle forme che hanno ibernato, la seconda generazione quindi è quella costituita dalle loro figlie e la terza quella costituita dalle nipoti.

sono molto scarse. Del resto non ci meravigliamo che il Börner, in Germania, abbia ottenuto alate un anno soltanto alla terza, e un altro soltanto alla quarta generazione. La *Ph. quercus* l'anno scorso qui a Fauglia, produsse alate già alla seconda generazione sulla quercia, mentre quest'anno, molto probabilmente a motivo dei ritardati calori estivi, le produsse soltanto alla quarta.

In conclusione, non risulta con sicurezza che il Börner abbia ottenuto artificialmente alate da uova che si dovevano ritenere destinate a diventare madri attere, o viceversa.

Noi abbiamo continuato a studiar l'argomento dal punto di vista morfologico, tenendo di mira specialmente il cervello che in rapporto soprattutto colla grande diversità degli occhi, si presenta molto diversamente sviluppato nelle ninfe e preninfe da un lato e nelle forme corrispondenti della serie attera virginopara dall'altro. Inoltre, avendo constatato che gli occhi della neogallicola-gallicola sono alquanto più grandi di quelli della neogallicola-radicicola, abbiamo fatto anche moltissime osservazioni sugli occhi delle neoradicicole. Ma le nostre ricerche, sia riguardo al cervello, sia riguardo agli occhi, non ci hanno permesso di distinguere due tipi, com'era presumibile che esistessero se le uova fossero predestinate.

Molti esperimenti vennero fatti durante i mesi di dicembre e gennaio, allevando fillossere che non avevano ancor fatto la prima muta e che quasi tutte tendevano più o meno a diventare ibernanti, su radici di viti americane in isvariati ambienti (in provette o capsule tenute in istalla, o in tasche dell'abito, o in capsule poste in mezzo al letame a 30° circa). Soltanto una volta, il 17 dicembre, abbiamo ottenuto una ninfa; in tutti gli altri casi che furono in numero sterminato, abbiamo ottenuto virginopare attere. Si noti che sulle radici capillari usate per questi esperimenti, si era lasciata a volte una sola fillossera, a volte parecchie.

Un altro esperimento si fece tentando d'infettare colle ibernanti due viti allevate in cassetta di legno a Roma in una serra calda, di guisa che presentavano già lunghe fronde, quando all'aperto non era cominciata la vegetazione. Una sola si infettò e nelle prime due generazioni non produsse alate. Noi perciò non siamo riusciti ad ottenere alate nè dalle forme in via di diventare ibernanti, nè dalle figlie di queste. L'unica eccezione si potrebbe spiegare colla circostanza che le ultime generazioni prima dell'ibernamento possono produrre, benchè raramente, qualche alata; difatti, per tutto il novembre 1907 ne trovammo qualcuna.

Quest'anno abbiamo ripreso anche le esperienze dell'anno scorso e *abbiamo definitivamente stabilito* che allevando in capsule le fillossere neonate su capillari di vite americana (Clinton, Du Lot) si ottiene una gran maggioranza di madri sui capillari, che portano una sola neonata, e una gran

maggioranza di ninfe, su quelli, che ne portano molte (1). Questi risultati si riferiscono alla quarta e quinta generazione. Invece tutti gli allevamenti fatti in capsule con le prime tre generazioni, tanto con fillossere isolate quanto con fillossere accumulate, dettero esclusivamente madri attere.

Il risultato di questi esperimenti, in cui si teneva conto anche delle fillossere che morivano, provà che nella stagione estiva non esiste predestinazione, e ciò veniva anche confermato da queste altre prove.

Colle uova prese sulle radici di viti americane (uova presumibilmente, per quanto avevamo osservato negli anni scorsi, destinate a divenire in massima parte ninfe) si infettarono viti europee e viti americane, e si ottennero sulle europee quasi esclusivamente madri attere e sulle americane una gran prevalenza di ninfe, come si riscontrò in complesso anche sulle stesse viti americane da cui furono tolte le uova. Uguale risultato si ottenne usando le uova di quarta o quinta generazione prese nelle galle.

Questi esperimenti, aggiunti a quelli dell'anno scorso, permettono di concludere che dopo la seconda generazione le uova delle attere possono dar luogo a madri attere o alate, in rapporto colle condizioni differenti della fillossera e quindi con le condizioni della pianta. Anzi, si può dire che l'orientamento verso l'una o l'altra forma, che di regola appare manifesto dopo la seconda muta, può forse avvenire anche più tardi. Le forme da noi descritte come intermedie tra attere e alate, forme che comparvero anche quest'anno fino dal 6 luglio, possono spiegarsi come individui che diretti dapprima a diventare alati, hanno cambiato il loro destino, in guisa da presentare più o meno spiccati i caratteri della forma a cui tendevano (accenno di ali, occhi composti ecc.) (Queste forme sono virginopare: finora abbiamo trovato una sola eccezione).

È presumibile che anche nelle due prime generazioni si potrebbero ottenere alate se si potessero realizzare le condizioni che si verificano in estate. Brevemente si può dire che in natura le prime due generazioni non producono alate: le generazioni successive le producono più o meno abbondanti in rapporto, per quanto si può supporre, colle condizioni di nutrizione della fillossera, collegate alla lor volta, con quelle della pianta. Dall'insieme dei fatti risulterebbe che si sviluppano preferibilmente alate non quando le condizioni di nutrizione sono sfavorevoli all'individuo, ma piuttosto quando tendono a diventare sfavorevoli alla prole.

* * *

II. Un'altra questione che ci si era affacciata come molto importante per la pratica, riguardava le alate.

(1) Riferiamo alcune cifre: nelle capsule ove si allevavano tante neonate insieme sopra un capillare, si ebbero 22 madri attere e 56 ninfe (15 morte); in quelle dove si allevavano isolatamente, una per capillare, si ottennero nello stesso tempo 27 madri attere e 6 sole ninfe (21 morte). Molti altri dati conformi si troveranno nel lavoro esteso.

Dopo i casi di alate partenogenetiche riscontrati nella *Ph. quercus* da varî autori ed anche da noi, e nella *Hystrichiella spinulosa* dalla Foà, nasceva il dubbio che le alate producentisi direttamente sulle radici dalle neogallicole-radicicole, potessero essere partenogenetiche. Furono perciò fatti i necessarî esperimenti che condussero a risultati negativi. Resta così confermato che le alate della fillossera della vite, non sono mai partenogenetiche. È inutile soggiungere che anche quest'anno si fecero estesissime ricerche per trovare ninfe nelle galle, sempre invano. Aggiungeremo che quelle di cui parla Donnadieu, come dimostrano le sue fotografie, hanno bellissimi tubercoli che testimoniano la loro origine da fillossere con caratteri di radicicola.

* * *

III. Altri dubbi ci erano restati nell'animo riguardanti la possibilità che le neogallicole-radicicole potessero eccezionalmente fermarsi e svilupparsi ulteriormente sulle foglie producendo galle. Questi dubbi crescevano quando riflettevamo al caso di derivazione diretta di gallicole da radicicole da noi dimostrato l'anno scorso. Nella prima metà di settembre dedicammo perciò una settimana a ricerche sistematiche sull'argomento. Le galle contenevano due o più vergini attere mature e due, tre, o quattro vergini attere in via di sviluppo; difficilmente si trovavano galle con una sola vergine attera; esse erano per lo più in via di sviluppo (galle piccine). Ricercando le prime spoglie dentro le galle, in circa tre centinaia di esami fatti abbiamo riscontrato cinque spoglie di radicicole tipiche e altrettante di forme intermedie con caratteri prevalentemente di radicicola. Potrebbe sorgere la domanda se queste forme siano andate avanti a svilupparsi; noi crediamo di sì perchè abbiamo trovato qualche gallicola con tubercoli, benchè molto meno spiccati che nelle radicicole tipiche.

La notizia all'esistenza di alate gallicole partenogenetiche è destituita d'ogni fondamento.

* * *

IV. Noi avevamo pubblicato che nelle neoradicicole esistono differenze di lunghezza del rostro, riferibili alla stagione e che ciò sembra accennare, benchè lontanamente, alla distinzione di iemali e di estivali che può riscontrarsi nei Chermidi. Il Börner aveva soggiunto, che le ibernanti della fillossera della vite, sembrano avere, benchè soltanto in modo insignificante, i tergiti più fortemente chitinizzati che le neonate estive. Noi non abbiamo potuto rilevare questo carattere. Sta invece in modo assoluto il fatto, confermato anche quest'anno, che le giovani larve (che non hanno subìto alcuna muta) ibernanti, hanno dovunque, tanto in Germania, quanto nelle varie parti d'Italia, vale a dire indipendentemente dal numero delle generazioni annuali, un rostro relativamente lungo che di solito oscilla tra 204 e 210 μ. L'iber-

nante col rostro più corto, da noi riscontrata su una vite americana in Sicilia, l'aveva di 190 μ.

Esiste dunque quest'accenno ad una distinzione a seconda delle stagioni, che lascia meno isolata la distinzione di iemali e di estivali che si è riscontrata nei Chermidi, molto più che quivi le estivali, insieme colle sessupare, hanno, come giovani larve, còrte setole boccali, mentre le iemali sono caratterizzate da setole molto lunghe. Aggiungerò che, secondo il Börner, le iemali dei Chermidi non dànno mai luogo ad alate, come anche nel nostro caso. È questa la tesi che abbiamo sempre sostenuta e non sappiamo perchè il Börner scriva che abbiamo mutato avviso e siamo diventati del suo parere. Certamente non si tratta di serie parallele, ma, come sempre abbiamo detto, di un accenno, lieve finchè si vuole, ma a nostro avviso indiscutibile.

Anche dai nostri esperimenti risulta che le forme ibernali, una volta comparse, possono artificialmente venir subito mandate avanti nello sviluppo, alzando artificialmente la temperatura. Ciò dimostra che basta un periodo piccolissimo di riposo. Per dimostrare che neppure questo periodo piccolissimo è necessario occorrerebbe che le viti continuassero a vegetare.

Gli esperimenti fatti dal Grandori a questo riguardo dicono qualche cosa di più avendo egli dimostrato che le estivanti a Pedara diventano senz'altro ibernanti, mentre allevate artificialmente in ambiente opportuno si sviluppano senza ibernamento.

***

V. Dopo aver visto le radicicole trasformarsi in gallicole c' è sempre restata in mente l'idea che potesse verificarsi anche il caso inverso, almeno in condizioni straordinarie. Per togliere il dubbio, abbiamo l'inverno scorso, allevato in serra calda, dentro cassette, delle viti europee che a tempo opportuno, quando le fronde erano già ben sviluppate, abbiamo portate a Spadafora presso Messina. Si tentò di infettarle con migliaia e migliaia di neonate d'uovo d'inverno, ma non si riuscì.

Così anche il tentativo di fare attecchire le neogallicole con carattere di gallicole è fallito, ancorchè la vegetazione della pianta fosse anticipata di un mese e più.

Successivamente il dott. Topi osservava ripetutamente che un numero esiguo di neogallicole-gallicole si trovava fisso alle radici nel vigneto sperimentale di Spadafora, e una volta ve ne trovava anche una che aveva già fatto la muta. Naturalmente non si poteva sapere se vi fosse andata prima o dopo di aver fatta la muta, molto più che nel vigneto le fillossere gallicole avevano quasi occupato tutto lo spazio occupabile, e in enorme quantità le giovani giravano qua e là evidentemente in cerca di un punto adatto per fissarsi. Queste osservazioni ci incitarono a farne molte altre, dalle quali è risultato quanto segue:

1°) In un caso abbiamo trovato anche noi sulle radici una gallicola che aveva fatto la prima muta, essa però non era fissata.

2°) Centinaia di prime spoglie furono esaminate senza mai trovarvi alcuna spoglia di neogallicola-gallicola.

3°) I capillari di viti europee in vasi vennero ravvolti in foglioline su cui erano salite moltissime neogallicole-gallicole per produrvi le galle; un piccolissimo numero di neogallicole arrivarono a fissarsi sulle capillari, producendovi un principio di nodosità, poi morirono e le nodosità restarono piccine piccine; le viti non si infettarono.

4°) In capsule di Petri, nel luglio scorso, tra centinaia e centinaia di neogallicole-gallicole, qualcuna si fissò sulle radici, ma poco dopo morì; soltanto due arrivarono a far la muta, ma subito dopo morirono senza essersi fissate (fenomeno osservato anche dal Grandori). Una di queste due gallicole, dopo la prima muta, aveva le setole lunghe 150 μ, l'altra 163 μ circa, ossia, come le gallicole solite nello stesso stadio.

A quest'epoca le neoradicicole dopo la prima muta hanno le setole del rostro lunghe da 183 a 204 μ e più, mentre in maggio le avevano lunghe soltanto 163 μ circa.

Le ibernanti dopo la prima muta acquistano un rostro lungo 238 μ (ricordiamo, come diremo più avanti, che vivono quasi tutte sulle radici grosse).

Considerando tutti questi fini particolari, tende a tornare a galla un'opinione già da noi accennata, che cioè nella cortezza del rostro si debba forse ricercare la ragione per cui le gallicole non possono adattarsi a vivere sulle radici; presumibilmente la cortezza del rostro non impedirebbe per se stessa alle gallicole di nutrirsi sulle radici, ma non arriverebbe a indurre quel grado di irritazione che è necessario per la produzione delle nodosità e delle tuberosità. L'allungarsi del rostro delle neonate dalla primavera all'estate, esprimerebbe, a nostro avviso, un adattamento mirabile, adattamento non acquisito dall'individuo, ma ereditario. Purtroppo con queste argomentazioni non armonizza bene il fatto che vi sono d'estate e di autunno neogallicole-radicicole col rostro relativamente corto, più corto di quello delle neogallicole-gallicole dopo la prima muta, esse però dopo la prima muta, per quanto abbiamo finora constatato, lo hanno sempre alquanto più lungo. Questa differenza è tuttavia molto piccola e forse non è sufficiente a spiegare il fenomeno che deve essere più complesso.

***

VI. È fuor di dubbio che le fillossere neogallicole con caratteri di radicicola sono al massimo grado infettanti; si direbbe che esse siano tormentate da maggior appetito delle neoradicicole. Questo fenomeno è forse subordinato alla circostanza che in complesso le uova di gallicole sono più piccole di quelle di radicicole, come pure le neogallicole-radicicole rispetto alle neo-

radicicole. Si tratta di differenze che non possiamo tradurre con misure, ma che ci paiono costanti: sembrerebbe perciò che le neogallicole nascessero meno fornite di tuorlo nutritivo e perciò sarebbero più presto tormentate dalla fame. Le stesse viti europee si infettano colle galle più che colle uova tolte dalle radici. La infezione colle uova tolte dalle radici, ha dato molto minor risultato sulla *Riparia Rupestris* 3309 e 101-14 che sulle viti europee.

***

VII. Si può studiare, come abbiamo fatto noi ed altri, la fillossera della vite per anni ed anni, senza acquistare un' idea della vivacità delle forme alate; sembra che sia il caldo più o meno umido che le mette in moto, fa loro spiccare il volo, le fa perfino volar via dal vaso in cui le raccogliamo, le fa ovificare molto frequentemente e prontamente e favorisce così la comparsa sulle corteccie o nelle fenditure di esse, di innummerevoli sessuati. Solo dopo aver osservato le alate in queste condizioni si acquista la certezza che tutto il ciclo della fillossera si compie sulla vite, escludendo l'ipotesi del passaggio ad altra pianta, ipotesi che la grande morìa di alate da tanti autori e anche da noi osservata, ci aveva fatto per un momento formulare.

Lo spettacolo della grande vivacità delle alate fu osservato da noi in serra a Fauglia, e dal dott. Topi e da uno di noi, quest'anno per la prima volta anche in aperta campagna, in Sicilia. Su di esso riferirà in modo speciale il dott. Topi, il quale ha osservato che più del 50 % deponevano uova.

***

VIII. Si ritiene generalmente che le fillossere compiano una migrazione dalle radici più superficiali verso le più profonde, quando si mettono in ibernamento, ed una nuova migrazione in senso contrario all'epoca del risveglio. Queste migrazioni, almeno da noi, non si verificano. Sulle viti europee si possono trovare ibernanti tanto sulle radici grosse che sulle piccine, a tutte le profondità, per tutto il tempo dell'ibernamento; sulle radici sottili stanno alla superficie col rostro infitto nei tessuti della pianta, e le zampe ripiegate sotto al corpo; sulle radici più grosse ove gli strati più esterni della corteccia si distaccano, stanno al disotto della corteccia che si sfoglia, non sempre fissate per mezzo del rostro. (Il rostro può essere circondato o no da quello strato di sostanza particolare che ha descritto il Petri nella fillossera in via di sviluppo). Su quelle viti americane resistenti, le cui radici grosse non vengono affatto attaccate (come p. es. la Du Lot) le ibernanti sono molto poche (talvolta mancano del tutto), e si riscontrano sulle poche nodosità che sopravvivono durante l'inverno e che possono essere più o meno vicine alla superficie.

In primavera principia il risveglio prima che la pianta abbia cominciato ad emettere nuove radici; le fillossere che escono dal riposo invernale o non

si spostano affatto, o si spostano pochissimo, si fissano poco lungi dal punto ove avevano passato l'inverno, e vi maturano producendo tuberosità.

Tutte le ibernanti che sopravvivono, diventano, come sopra si è detto, madri attere virginopare. Mentre ha luogo questa prima generazione è avvenuta nella pianta l'emissione di radichette nuove. Per lo più su queste si portano le prime neonate dell'anno e vi producono le prime nodosità le quali dunque succedono alle prime tuberosità annuali. Questa migrazione delle neonate in cerca di alimento non è però caratteristica della generazione primaverile, ma si verifica in tutte le generazioni.

Una volta fissate non si spostano più se non eccezionalmente. Migrano invece le ninfe.

***

IX. Le nostre osservazioni precedenti, relative alla maniera di produzione delle galle per parte della fillossera ci avevano fatto ammettere la possibilità delle punture in cerchio, senza permetterci di dimostrarla. Questa dimostrazione ci è stata possibile ora prendendo in esame non le Du Lot, come facevamo precedentemente, ma le foglioline delle altre viti americane, suscettibili di galle. Mantenendo vive alcuni giorni in camera umida foglioline su cui eransi di recente attaccate neogallicole-gallicole, abbiamo potuto vedere con tutta chiarezza che esse pungono in punti differenti disposti in cerchio. L'osservazione del fenomeno era facilitata dal fatto che le galle iniziate restavano aperte per la mancanza di accrescimento della foglia. Le varie punture si seguono ad intervalli lunghi alcune ore (in un giorno si notano tre o quattro posizioni differenti di una stessa fillossera).

Matematica. — *Sulla formula integrale di Fourier.* Nota di Giuditta Graziani, presentata dal Socio V. Volterra.

Il dott. L. Orlando, in una Nota pubblicata nel vol. XVII dei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, fa osservare che nel trattato di fisica matematica di Riemann-Weber (1) è contenuto quanto basta per asserire che la formula integrale di Fourier si può considerare stabilita quando sia stabilita la formula preliminare

$$(1) \qquad \int_0^\infty d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = 0 \qquad (a > 0);$$

e, riconoscendo esatta una critica che il sig. Pringsheim (2) fa al procedi-

(1) *Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik.* V. il secondo capitolo del primo volume.

(2) Articolo sull'integrale di Fourier inserito nei Jahresberichte der deutschen Mathematikervereinigung (B. XVII, 1907).

mento seguìto dal Weber, dimostra in modo rigoroso e semplice che la formula (1) è valida quando la funzione $\psi(\lambda)$ soddisfa a questa condizione:

I. $\psi(\lambda)$ è, da un certo punto in poi, monotòna e tende a zero per $\lambda = \infty$.

Dunque possiamo dire senz'altro che la formula integrale di Fourier

$$(2) \qquad \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\lambda) \cos \alpha(\lambda - x)\, d\lambda = \psi(x)$$

è valida quando è verificata la I e quando $\psi(\lambda)$ soddisfa inoltre alle seguenti condizioni:

II. $\psi(\lambda)$ ha in ogni finito intervallo un numero finito di massimi e di minimi;

III. $\psi(\lambda)$ può in singoli punti diventare infinita purchè relativamente a tali punti si conservi la convergenza dell' integrale

$$\int \psi(\lambda)\, d\lambda$$

(esteso, si capisce, a limiti finiti);

IV. in caso di discontinuità si deve intendere

$$\psi(\lambda) = \frac{\psi(\lambda + 0) + \psi(\lambda - 0)}{2}.$$

Infatti, quando la funzione $\psi(\lambda)$ verifica le condizioni II, III e IV essa ci rappresenta la funzione arbitraria nel *teorema di Dirichlet.* Allora se consideriamo l' integrale

$$\Phi = \int_0^\infty d\alpha \int_a^b \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda\, d\lambda,$$

è evidente che possiamo scrivere

$$\Phi = \lim_{\mu=\infty} \int_0^\mu d\alpha \int_a^b \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda\, d\lambda;$$

e quando μ si mantenga finito si può invertire l'ordine d' integrazione e sarà

$$\int_0^\mu d\alpha \int_a^b \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda\, d\lambda = \int_a^b \psi(\lambda)\, d\lambda \int_0^\mu \cos \alpha\lambda\, d\lambda = \int_a^b \psi(\lambda) \frac{\sin \mu\lambda}{\lambda}\, d\lambda$$

e quindi

$$\Phi = \lim_{\mu=\infty} \int_a^b \psi(\lambda) \frac{\sin \mu\lambda}{\lambda}\, d\lambda,$$

e dal teorema di Dirichlet si ha subito

$$(3)\qquad \lim_{\mu=\infty}\int_a^b \psi(\lambda)\frac{\sin\mu\lambda}{\lambda}\,d\lambda =$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha\int_a^b \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda = 0 \qquad \text{per } a\,,b>0$$

$$= \tfrac{1}{2}[\psi(+0)+\psi(-0)]\; a>0, b<0$$

$$= \tfrac{1}{2}\psi(+0) \qquad a=0<b$$

$$= \tfrac{1}{2}\psi(-0) \qquad a<0=b\,;$$

ma il valore di Φ non dipende dal valore di b ma dal suo segno, quindi supponendo $a>0$, sarà

$$(3')\qquad \Phi = \int_0^\infty d\alpha\int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda$$

quando $\psi(\lambda)$ sia tale che il secondo membro di questa formula abbia significato.

Se si dimostra che è

$$(4)\qquad \lim_{b=\infty}\int_0^\infty d\alpha\int_a^b \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda = \int_0^\infty d\alpha\int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda = 0$$

per un valore positivo di a, resta stabilito che il secondo membro della formula (3′) ha un significato. Ora, ammesso che sia $a>0$ è condizione sufficiente per la validità della (3′) la condizione I, e questo lo dimostra il dott. Orlando nella Nota citata. Con osservazioni analoghe a queste usate per il caso di b che tende all'∞, si può trattare il caso di a che tende a $-\infty$.

Infine si stabilisce la formula

$$(5)\qquad \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha\int_{-\infty}^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda = \tfrac{1}{2}[\psi(+0)+\psi(-0)]\,,$$

che equivale a tutte le formule (3) purchè si ponga $\psi(\lambda)=0$ in ogni punto esterno ai limiti $a\,,b$. Se si sostituisce $(\lambda-x)$ in luogo di λ nella formula (5) e in caso di discontinuità si intende per $\psi(x)$ la media aritmetica fra $\psi(x+0)$ e $\psi(x-0)$, si ottiene

$$(6)\qquad \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha\int_{-\infty}^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha(\lambda-x)\,d\lambda = \psi(x)$$

che è precisamente la formula integrale di Fourier.

Ma ciò che noi vogliamo far rilevare è che non solo le funzioni *monotòne* o *quasi-monotòne*, come abbiamo già detto e come afferma il signor Pringsheim, sono rappresentabili con la formula (6), ma anche altre funzioni.

Supponiamo, per esempio, che si ponga

$$\Psi(\lambda) = \sum_{\nu} \psi_\nu(\lambda) + \sum_{\mu} R_\mu(\lambda) \tag{7}$$

dove le $\psi_\nu(\lambda)$ verifichino la condizione I e le $R_\mu(\lambda)$ siano tali che

$$\int_a^\infty |R_\mu(\lambda)|\, d\lambda$$

sia convergente; questa funzione $\Psi(\lambda)$ si può rappresentare con la formula integrale di Fourier. Notiamo intanto che ogni funzione $\psi_\nu(\lambda)$ si può rappresentare mediante la formula integrale di Fourier e quindi anche la loro somma sarà rappresentabile con la stessa formula, poichè, come è noto, la somma degli integrali è uguale all'integrale della somma.

Resta a vedersi che cosa succede delle altre funzioni $R_\mu(\lambda)$ quando, come abbiamo detto, sia

$$\int_a^\infty |R_\mu(\lambda)|\, d\lambda \qquad \text{convergente.}$$

Quando ciò si verifichi possiamo scrivere senz'altro [1]

$$\int_0^\omega d\alpha \int_0^\infty R_\mu(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = \int_a^\infty R_\mu(\lambda)\, d\lambda \int_0^\omega \cos \alpha\lambda \, d\lambda ;$$

ma è

$$\int_0^\infty d\alpha \int_a^\infty R_\mu(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = \lim_{\omega=\infty} \int_0^\omega d\alpha \int_a^\infty R_\mu(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda =$$

$$= \lim_{\omega=\infty} \int_a^\infty R_\mu(\lambda)\, d\lambda \int_0^\omega \cos \alpha\lambda \, d\lambda = \lim_{\omega=\infty} \int_a^\infty R_\mu(\lambda) \frac{\sin \mu\lambda}{\lambda} \, d\lambda$$

e per il teorema di Dirichlet (sempre quando $R_\mu(\lambda)$ soddisfi alle condizioni di Dirichlet) si può scrivere

$$\int_0^\infty d\alpha \int_a^\infty R_\mu(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = 0 \qquad a > 0 ;$$

e questo basta come si è già detto, per stabilire che anche $R_\mu(\lambda)$ e quindi $\sum_{\mu} R_\mu(\lambda)$ si può rappresentare mediante la formula integrale di Fourier: quindi tutta l'espressione (7) è rappresentabile con la formula integrale di Fourier quando $\int_a^\infty |R_\mu(\lambda)|\, d\lambda$ sia convergente.

Una delle funzioni $\Psi(\lambda)$ alle quali non si potrebbe applicare nè il criterio di Weber, nè quello del sig. Pringsheim, è per es.:

$$\Phi(\lambda) = \frac{1}{\log(2+\lambda^2)} - \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} + \frac{\sin \lambda^2}{\lambda^2} .$$

[1] Riemann-Weber, *Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik.* Volume I, § 11.

Fisica. — *Sulle osservazioni sismiche* (1). Nota del dott. A. Lo Surdo, presentata dal Socio Ròiti.

Condizioni alle quali debbono soddisfare i sismografi per registrare l'accelerazione sismica.

Abbiamo rilevato recentemente l'importanza di determinare l'accelerazione sismica come la causa immediata del moto impresso alla massa inerte del sismografo (2); ed ora ci proponiamo di ricercare se sia possibile che un sismografo registri direttamente l'accelerazione anzichè, come si è tentato di fare finora, lo spostamento del suolo.

Indichiamo con a lo spostamento della massa dalla sua posizione di riposo, con Ω l'accelerazione $-x''$ sulla componente x dello spostamento del suolo, e scriviamo l'equazione del moto sotto la forma:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = \Omega . \tag{1}$$

Le costanti α e β hanno un significato ben definito.

L'accelerazione della forza antagonista per unità dello spostamento a è uguale a β^2, e quindi se le indicazioni del sismografo fossero esatte noi dovremmo avere:

$$\beta^2 a = \Omega .$$

Dobbiamo dunque ricercare le condizioni più opportune affinchè lo spostamento della massa dalla posizione di riposo differisca in ogni istante il meno possibile da quello corrispondente al valore dell'accelerazione sismica Ω, cioè da $\frac{\Omega}{\beta^2}$.

Sia τ un intervallo di tempo abbastanza piccolo perchè si possa ritenere che Ω varii linearmente di una quantità w, cioè che il tratto di curva corrispondente all'intervallo di tempo τ sia rettilineo, e potremo porre:

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{w}{\tau} t$$

per cui la nostra equazione diventa:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = \Omega_0 + \frac{w}{\tau} t . \tag{2}$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica del R. Ist. di Studî super. di Firenze.
(2) Nuovo Cimento, serie 5ª, vol. XVIII, fasc. luglio-agosto 1909.

L'integrale generale di questa equazione lineare del secondo ordine risulta costituito dalla somma di due parti:

1°) un integrale particolare dell'equazione completa;

2°) la funzione complementare, ossia l'integrale generale dell'equazione ridotta omogenea.

Introduciamo nella (2) il simbolo operatore $D = \frac{d}{dt}$ che si può trattare come una quantità algebrica (1), ed essa prende la forma:

$$(D^2 + 2\alpha D + \beta^2)\, a = \Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t,$$

dalla quale si ricava:

$$a = \frac{1}{D^2 + 2\alpha D + \beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t\right).$$

Sviluppando poi in serie $\frac{1}{D^2 + 2\alpha D + \beta^2}$, e facendo le opportune eliminazioni si ottiene:

$$a = \frac{1}{\beta^2}\left(1 - \frac{2\alpha}{\beta^2} D\right)\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t\right)$$

cioè

$$a = \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t - \frac{2\alpha}{\beta^2}\frac{w}{\tau}\right) \tag{3}$$

che è un integrale particolare della (2).

La funzione complementare è l'integrale generale dell'equazione:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = 0\,.$$

Questo integrale rappresenta il moto proprio del sistema oscillante, e, com'è noto, prende diverse forme secondo che l'equazione caratteristica ammette due radici immaginarie, una doppia reale, o due reali e distinte. Il moto quindi è oscillatorio di ampiezze successive decrescenti:

$$a = e^{-\alpha t}\left[A_1 \cos \sqrt{\beta^2 - \alpha^2}\, t + B_1 \operatorname{sen} \sqrt{\beta^2 - \alpha^2}\, t\right] \tag{4}$$

se $\beta^2 > \alpha^2$; crescendo lo smorzamento, il pseudo periodo $T_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{\beta^2 - \alpha^2}}$ va aumentando finchè il moto non diviene aperiodico:

$$a = A_2\, e^{-\alpha t}\left[1 + B_2 t\right] \tag{5}$$

(1) Vedi A. Russell Forsyth, *Trattato sulle equazioni differenziali*. Traduzione del dott. Arbicone (Livorno, ediz. Giusti), pp. 35 a 40.

il che si ha quando $\beta^2 = \alpha^2$. Continuando a crescere lo smorzamento, il moto, ancora aperiodico:

$$(6) \qquad a = e^{-\alpha t}\left[A_3\, e^{+\sqrt{\alpha^2-\beta^2}\,t} + B_3\, e^{-\sqrt{\alpha^2-\beta^2}\,t}\right]$$

(per $\beta^2 < \alpha^2$), diviene sempre più lento.

È evidente il vantaggio che si può ricavare mettendosi in condizioni tali che la funzione complementare abbia la forma (5) cui corrisponde il moto critico, poichè allora la massa si avvicina alla posizione che le compete con moto aperiodico, il più rapidamente possibile.

Possiamo dunque ritenere che lo smorzamento critico sia il più conveniente, e stabiliamo perciò di fare $\alpha = \beta$.

Sommando la (3) e la (5) si ottiene l'integrale generale dell'equazione completa:

$$(7) \qquad a = A\, e^{-\beta t}(1 + Bt) + \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\,t - \frac{2}{\beta}\,\frac{w}{\tau}\right).$$

Le condizioni iniziali siano:

$$a = \frac{\Omega_0}{\beta^2} \quad ; \quad \frac{da}{dt} = 0\,;$$

cioè si supponga che per $t = 0$ la massa si trovi ferma nella posizione alla quale corrisponde esattamente il valore Ω_0 dell'accelerazione in quell'istante; valga cioè il sistema di equazioni

$$\frac{\Omega_0}{\beta^2} = A + \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 - \frac{2}{\beta}\,\frac{w}{\tau}\right)$$

$$0 = -\beta A + BA + \frac{1}{\beta^2}\,\frac{w}{\tau}\,.$$

Da esso si ricavano i valori:

$$A = \frac{2}{\beta^3}\,\frac{w}{\tau} \quad , \quad B = \frac{\beta}{2}\,,$$

che riducono la (7) alla forma:

$$(8) \qquad a = \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\,t\right) + \frac{1}{\beta^2}\,\frac{w}{\tau}\left[\left(\frac{2}{\beta} + t\right)e^{-\beta t} - \frac{2}{\beta}\right].$$

Osserviamo che la espressione contenuta nel secondo membro si compone di due parti: la prima

$$(9) \qquad \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\,t\right)$$

darebbe in ogni istante lo spostamento che corrisponde esattamente al valore dell'accelerazione: essa quindi rappresenterebbe la soluzione idealmente perfetta del problema. E se noi vogliamo che la massa segua il più da vicino possibile questo moto, dovremo fare in modo che la seconda parte:

$$(10) \qquad \frac{1}{\beta^2}\frac{w}{\tau}\left[\left(\frac{2}{\beta}+t\right)e^{-\beta t}-\frac{2}{\beta}\right]$$

abbia un valore piccolissimo. Allora, evidentemente, β dev'essere tanto più grande per quanto più repentine sono le variazioni di Ω, cioè per quanto più grande è il valore di $\frac{w}{\tau}$.

È bensì vero che aumentando β, diminuendo cioè il periodo proprio del sistema oscillante non smorzato $T = \frac{2\pi}{\beta}$, si viene a diminuire la sensibilità del sismografo ossia lo spostamento per unità di accelerazione che è dato da $\frac{1}{\beta^2}$; ma si vede subito che la parte perturbatrice (10) al crescere di β tende più rapidamente a zero che non lo spostamento idealmente perfetto (9) della massa.

Concludendo possiamo dire che *nei sismografi, quando si vuole che la registrazione rappresenti il più fedelmente possibile l'andamento dell'accelerazione sismica, bisogna che il periodo proprio del sistema oscillante sia il più piccolo possibile.*

Supponiamo ora Ω periodica e sviluppabile mediante la serie di Fourier:

$$(11) \qquad \Omega = \Omega_0 + \Omega_1 \operatorname{sen} 2\pi\left(\frac{t}{T}-\varepsilon_1\right)+\cdots+\Omega_n \operatorname{sen} 2\pi\left(\frac{nt}{T}-\varepsilon_n\right)+\cdots$$

La rapidità con cui varia ad ogni istante l'accelerazione corrispondentemente all'armonico n^{mo} è:

$$\left(\frac{d\Omega}{dt}\right)_n = \Omega_n \frac{2\pi n}{T}\cos 2\pi\left(\frac{nt}{T}-\varepsilon_n\right)$$

essa raggiunge valori tanto più grandi per quanto maggiore è il prodotto $\Omega_n \frac{n}{T}$. Quindi volendo che la registrazione rappresenti bene la (11), è necessario fare il periodo proprio di oscillazione del sismografo tanto più piccolo per quanto più grande è il prodotto $\Omega_n \frac{n}{T}$, cioè più importanti gli armonici elevati. Alla identica conclusione per questo caso speciale, avremmo potuto giungere anche applicando le considerazioni fatte da Cornu e da Blondel per gli oscillografi.

I sismologi, allo scopo di aumentare il più possibile la sensibilità fanno il periodo proprio dei sismografi molto grande. A dire il vero, si verrebbe a registrare esattamente lo spostamento del suolo qualora si potesse disporre di un sistema la cui sensibilità fosse infinitamente grande, cioè si disponesse di un corpo che al suolo non fosse collegato. Ma in pratica non è possibile andare oltre un certo limite nell'aumentare la sensibilità, e quindi le curve che si ottengono non rappresentano nè lo spostamento nè l'accelerazione.

Volendo che i sismografi registrino l'accelerazione, si va incontro ad una difficoltà per il fatto che, se si diminuisce il periodo proprio conformemente alle conclusioni cui siamo giunti, viene a diminuire anche la sensibilità. Contrariamente a quanto avviene in molti altri apparecchi registratori, come ad esempio gli oscillografi, nei sismografi la forza proporzionale alla quantità fisica che si vuol registrare dipende dalla massa materiale del sistema oscillante, quindi non è possibile evitare la diminuzione di sensibilità, senza modificare il periodo di questo. Ne consegue che nel caso nostro gli spostamenti della massa devono essere necessariamente molto più piccoli che nei sismografi ordinarî. Però siccome la parte mobile di un sismografo si può ridurre molto semplice è facile far sì che quei piccoli spostamenti non vengano alterati a causa delle imperfezioni meccaniche, inevitabili nei sistemi complicati. Ed allora si comprende facilmente come la mancanza di sensibilità possa venir compensata mediante l'applicazione di un fortissimo ingrandimento.

Non è quindi arrischiato l'affermare che in pratica si possa registrare l'accelerazione sismica mediante sismografi di piccolo periodo.

Chimica vegetale. — *Sull'origine e sulla funzione fisiologica dei pentosani nelle piante* [1]. Nota di C. Ravenna e O. Cereser, presentata dal Socio G. Ciamician.

Tra i principî immediati dei vegetali, i pentosani, tanto diffusi, costituiscono un gruppo di sostanze la cui origine e funzione, malgrado numerose ricerche eseguite in proposito, sono delle più incerte. Troppo lungo sarebbe accennare, anche sommariamente, a tutti gli studî fatti su tale argomento; d'altra parte, la copiosa letteratura è largamente citata in altri lavori [2]. Ci limiteremo quindi a ricordare le opinioni prevalenti tra i fitofisiologi, sulle questioni delle quali tratta la nostra presente ricerca.

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

[2] Grünhut, Zeitschr. analyt. Chem., (1901), 542; Stoklasa, Zeitschr. Zuckerind, in Böhmen, 23, pp. 291 e 387 (1899), (Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1, 538); Calabresi, Le staz. sper. agr. it., 39, 69 (1906).

Secondo Tollens (1) i pentosani prenderebbero origine dagli idrati di carbonio complessi (amido e cellulosa) per ossidazione; sarebbero cioè prodotti di metamorfosi regressiva. Stoklasa (2) studiando i pentosani della barbabietola, suppone che essi derivino dal saccarosio. De Chalmot (3) fa osservare l'analogia tra le formole di struttura del glucosio e xilosio, e del galattosio e arabinosio per dedurne che glucosio e xilosio da una parte, galattosio e arabinosio dall'altra, devono derivare da idratazione della membrana cellulare.

Riguardo alla funzione fisiologica, il De Chalmot (4) osservò, nelle sue esperienze sull'orzo e sul mais, che la quantità di pentosani aumenta coll'età delle piante; che le parti giovani di una pianta sono più povere in pentosani delle parti adulte; che quindi i pentosani devono avere un ufficio nella formazione della sostanza scheletrica e forse nessun ufficio di materiale di riserva. Allo stesso risultato giunsero Goetze e Pfeiffer (5) sperimentando sul fagiuolo, il pisello e l'avena. Il De Chalmot osservò poi nella germinazione del *Tropaeolum*, una diminuzione di pentosani ciò che farebbe ritenere che, in tal caso, essi fungessero da sostanze di riserva. Schöne e Tollens (6), al contrario, trovarono che durante la germinazione all'oscuro dei semi d'orzo e di piselli, si ha un piccolo aumento nella quantità di tali sostanze.

Come si vede, adunque, la questione è lungi dall'essere chiarita; ci è sembrato perciò che non fosse privo di interesse iniziare una serie di ricerche, con metodo il più possibilmente rigoroso, miranti allo scopo di portare qualche contributo alla soluzione di essa.

Le nostre esperienze furono eseguite col fagiolo comune (varietà nana) ed abbiamo sempre operato sopra piante giovani e soltanto sulle foglie, trascurando di occuparci delle variazioni nel contenuto in pentosani coll'accrescimento delle piante.

La coltivazione venne fatta in due aiuole di m. 2×5, preparate nell'orto agrario annesso alla Scuola superiore di agraria dell'Università. La prima semina si fece in primavera e di quindici in quindici giorni si seminava di nuovo allo scopo di avere sempre a disposizione delle piante giovani.

Per il dosamento dei pentosani, fu seguìto il metodo di Tollens alla floroglucina e calcolato secondo le tavole di Tollens e Kröber, riportate dal König (7).

(1) Journal Landwirtschaft, 44, 171 (1896).

(2) Just's bot, Jahresbericht, 2, 181 (1899).

(3) Berichte chem. Gesell. 27, 3, 2722 (1894).

(4) Am. Chem. Journ., 15, 276 (1894); 16, 589 (1895), (Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1, 543).

(5) Landw. Versuchstat., 47, 59 (1896).

(6) Journal für Landwirtschaft, 48, 349 (1901).

(7) J. König, *Die untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe*, 3ª ediz., pag. 1002.

Abbiamo cominciato le nostre esperienze collo studiare le variazioni che subiscono i pentosani nel decorso di una giornata e di una notte per assicurarci se esistesse o meno qualche relazione tra il contenuto nelle sostanze oggetto di ricerca e la funzione clorofilliana. A questo scopo ci siamo serviti di piante giovanissime alle quali però erano già caduti i cotiledoni e si operò sulle foglie primordiali in via di sviluppo. Da un certo numero di piante veniva staccata, al mattino, prima del levare del sole, una delle due foglie; si costituiva così un grupgo che veniva subito seccato in stufa di Gay-Lussac a 100°. Nel pomeriggio dello stesso giorno, si raccoglievano le foglie opposte e si seccavano immediatamente esse pure a 100° per evitare ogni ulteriore trasformazione. Il materiale veniva poi polverizzato quindi seccato di nuovo a 100°; nei due gruppi, infine, si determinavano i pentosani.

Una seconda serie di esperienze fu eseguita in modo simile al precedente, ma costituendo il primo gruppo di foglie nel pomeriggio ed il secondo all'alba del giorno successivo.

Nei due seguenti specchietti sono esposti i risultati ottenuti:

PRIMA SERIE.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	mattina	sera	mattina	sera	mattina	sera
1	2,2164	2,2650	0,1386	0,1336	5,77	5,42
2	2,4010	2,4998	0,1524	0,1508	5,81	5.54
3	2.3538	2,7360	0,1280	0,1426	5,03	4,80
4	2,3792	2,5354	0,1270	0,1460	4,95	5,28
5	1,0313	1,5463	0,0576	0,0886	5,43	5,40

SECONDA SERIE.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina
1	2,3978	2,2722	0,1430	0,1421	5,46	5,75
2	2,1576	2,3450	0,1628	0,1332	6.94	5,24
3	2,1346	2,1252	0,1538	0,1224	6,00	5,33
4	2,5060	2,2530	0,1753	0,1448	6,40	5,92
5	2,8976	2,4740	0,1270	0,1602	4,04	5,93

Non si osservano dunque variazioni molto sensibili nel contenuto in pentosani durante le ore di insolazione; differenze notevoli risultano, al contrario, durante la notte; differenze che si manifestano in alcuni casi con diminuzioni, ma in altri con aumenti anche forti.

Per accertare meglio i risultati della seconda serie, abbiamo ripetuta l'esperienza anzichè su foglie intere, sopra mezze foglie nel modo seguente: raccoglievamo nel pomeriggio di giornate bene soleggiate, la metà delle foglie di un certo numero di piante tagliandole longitudinalmente nella di-

rezione della nervatura mediana; il mattino successivo si raccoglievano le altre metà rimaste attaccate alle piante, liberandole dalla nervatura. I due gruppi, come sempre, venivano appena raccolti, messi a seccare in stufa a 100°. Le determinazioni di pentosani diedero i risultati che appariscono qui sotto:

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina
1	2,6100	2,2046	0,1750	0,1188	6,12	4,99
2	1,3800	1,3396	0,0944	0,0854	6,41	6,03
3	1,9650	1,7380	0,1060	0,0930	5,04	5,02
4	2,6734	2,4086	0,1102	0,1116	3,83	4,28
5	1,7236	1,4408	0,0612	0,0828	3,43	5,43
6	2,1242	2,3932	0,0892	0,1000	3,95	3,91
7	2,1734	2,0602	0,0486	0,0944	2,23	4,30
8	2,3900	2,1170	0,1138	0,0914	4,43	4,05
9	2,4388	2,2200	0,1122	0,1042	4,26	4,37
10	2,7034	2,4908	0,1256	0,1498	4,30	5,50
11	2,4672	2,3134	0,1200	0,1490	4,49	5,92
12	2,3402	2,2258	0,1000	0,1087	4,00	4,57
13(1)	2,3818	2,0052	0,1096	0,1044	4,28	4,89

Si vede, nel precedente specchietto, che la quantità di pentosani in poche prove (3, 6 e 9) si è mantenuta pressochè costante durante la notte; in altre poche (1, 2 e 8) essa è diminuita e soltanto nella prima in modo notevole; nella maggior parte dei casi, invece, si sono avuti degli aumenti, alcuni dei quali (5, 7, 10 e 11) assai forti.

Da tutte le esperienze surriferite non appare quindi alcuna relazione diretta tra funzione clorofilliana e pentosani i quali devono provenire da sostanze preformate nelle piante.

Abbiamo perciò studiato come varii la quantità di pentosani, fornendo alle foglie, come elemento idrocarbonato, un idrato di carbonio semplice ed impedendo contemporaneamente la funzione clorofilliana. Lo zucchero sperimentato fu il glucosio ed abbiamo operato tenendo le foglie sia alla luce in atmosfera priva di anídride carbonica, sia al buio.

Per la prima serie di esperienze si formavano due gruppi di foglie costituiti ciascuno da una delle foglioline opposte di diverse foglie secondarie. La fogliolina apicale fu sempre trascurata perchè il contenuto in pentosani di essa è differente da quello di ciascuna delle foglioline opposte; queste ultime, invece, come ci risultò da varie prove, sono perfettamente paragonabili tra loro. Nel primo gruppo veniva determinata la quantità di pentosani al momento della raccolta; le foglioline che dovevano costituire il secondo gruppo, si lasciavano attaccate al relativo picciuolo, che veniva

(1) Per questa prova si costituirono i due gruppi non colle foglie primordiali, ma colle foglioline laterali delle foglie secondarie.

immerso in una soluzione acquosa contenente per litro:

Glucosio	gr.	20 —
$Ca(NO_3)_2$	»	1,00
KH_2PO_4	»	0,25
$MgSO_4$	»	0,25
KCl	»	0,25
$FeCl_3$	traccie.	

Le foglie immerse venivano poste sotto una campana, dove l'aria poteva circolare privata dell'anidride carbonica per mezzo di un tubo ripieno di potassa applicato ad essa; la campana poi veniva fissata con mastice sopra un piatto di vetro, dopo aver introdotto nell'interno altra potassa destinata a trattenere l'anidride carbonica emessa per respirazione. La soluzione nella quale erano immersi i picciòli, si rinnovava ogni sera, per evitare il più possibile la fermentazione del glucosio.

Per la seconda serie di esperienze, si prepararono i due gruppi di foglioline nello stesso modo: il primo gruppo si analizzò al momento della raccolta, ed il secondo venne posto coi picciòli in soluzione uguale alla precedente e si pose all'oscurità completa.

La durata del soggiorno in condizioni di esclusione della funzione clorofilliana, variò per la prima serie, dai quattro ai sei giorni; per la seconda, fu sempre di otto giorni.

Nei due quadri seguenti sono esposti i risultati ottenuti.

Prima serie.

Numero	Peso secco gr.		Peso fioroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	3,6534	3,6250	0,2016	0,2892	5,03	7,19
2	3,1236	3,0610	0,1820	0,2830	5,31	8,31
3	2,8922	2,8626	0,1530	0,2118	4,87	6,70
4	3,2866	3,2136	0,1952	0,3382	5,38	9,74
5	2,9574	3,0880	0,0926	0,2174	2,94	6,38
6	3,2720	3,4032	0,0992	0,2000	2,84	5,34
7	2,7710	2,6656	0,1352	0,1150	4,49	4,01
8	3,3702	3,3220	0,1220	0,1982	3,35	5,43

Seconda serie.

Numero	Peso secco gr.		Peso fioroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	2,9535	2,7114	0,1684	0,1738	5,25	5,86
2	2,3480	2,3018	0,1570	0,1606	6,15	6,39
3	3,4054	2,3344	0,1606	0,1812	4,39	7,09
4	2,9528	2,7366	0,1792	0,1846	5,54	6,13
5	3,4040	3,2208	0,1416	0,1950	3,84	5,53

Risulta che il glucosio determina un aumento nella quantità di pentazoni, nella maggior parte dei casi fortissimo, nelle prove alla luce; meno notevole per quelle al buio. Soltanto in una esperienza (la settima) alla

luce, si ebbe una lieve diminuzioue. Ciò ci fa supporre che sia più probabile, che non l'amido e la cellulosa, ma gli idrati di carbonio più semplici, come il glucosio, concorrano prevalentemente alla formazione dei pentosani, che sarebbe poi favorita dall'azione della luce.

A conferma dei risultati surriferiti, abbiamo voluto assicurarci che non si verificassero gli stessi aumenti, immergendo le foglie in una soluzione nutritiva priva di glucosio e facendole vivere per alcuni giorni alla luce, in atmosfera normale.

A tal fine abbiamo costituito i soliti due gruppi di foglie: nel primo, si determinò la quantità iniziale di pentosani; il secondo, immerso nella soluzione nutritiva simile alla precedente, ma senza glucosio, fu esposto alla luce solare ed all'aperto per quattro giorni, alla fine dei quali venne eseguita la stessa determinazione.

Le due esperienze seguenti dimostrano che pur essendosi verificati lievi aumenti, questi sono tuttavia trascurabili di fronte ai precedenti.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	1,8226	1,9790	0,1012	0,1200	5,18	5,61
2	1,7326	1,6936	0,1074	0,1126	5,77	6,20

Da ultimo abbiamo ricercato quale effetto produce, nei riguardi del centenuto in pentosani, l'esclusione della funzione clorofilliana e di qualsiasi altro alimento idrocarbonato.

A tal fine furono costituiti i due gruppi di foglie, sempre con foglioline opposte di foglie composte. Il primo gruppo fu analizzato al momento della raccolta; le foglioline del secondo furono immerse coi picciòli in una soluzione nutritiva completa, esclusivamente minerale e posta sotto una campana ove, con disposizione analoga a quella descritta precedentemente, l'assimilazione del carbonio era impedita. Le prove ebbero la durata di tre a cinque giorni, dopo di che, anche le foglie del secondo gruppo venivano analizzate.

Ecco i risultati di queste esperienze:

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani corrispondenti gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	2,2898	1,8106	0,1366	0,1160	0.1259	0,1076	5,50	5,94
2	2,1196	1,8350	0,1384	0, 330	0,1275	0,1227	5,99	6,70
3	2,1960	1,7210	0,1276	0,1076	0,1180	0,1002	5,37	5,82
4	2,2776	1,8208	0,1390	0,1088	0,1280	0.1013	5,63	5,60
5	2,1734	1,7434	0,1440	0,1076	0,1324	0,1003	6.10	5,76
6	2,3886	2,1432	0,1664	0,1456	0,1522	0,1339	6,37	6,22
7	2,5866	2,2251	0,1820	0,1470	0,1660	0,1351	6,42	6,09
8	2,8328	2,5074	0,1814	0,1442	0,1655	0,1326	5,83	5,28
9	2,2310	2,0434	0,1000	0,0602	0,0935	0,0583	4,20	2,85
10	1,7704	1,6196	0,0766	0,1006	0,0728	0,0941	4,11	5,80
11	2,9822	2,2168	0,1576	0,1628	0,1445	0,1490	4,84	6,75
12	3,1414	2,2744	0,1578	0,1840	0,1446	0,1678	4,60	7,35

Per l'interpretazione esatta delle esperienze suesposte, data la diminuzione notevole di peso subìta dalle foglie del secondo gruppo durante il soggiorno in atmosfera priva di anidride carbonica, non si può assegnare alcun valore alle percentuali in pentosani: ma soltanto dovrà essere preso in considerazione il confronto fra le quantità assolute di essi. Si osserva allora che in nove prove su dodici, si hanno notevoli diminuzioni nelle foglie in cui l'assimilazione del carbonio è stata impedita; in due (10 e 12), aumenti piuttosto forti; in una (11), aumento lieve.

Sembra quindi che, in generale, i pentosani possano venire utilizzati dalle piante e che forse assieme con altre funzioni, abbiano anche quella di sostanze di riserva.

Riassumendo, apparisce dalle nostre esperienze, quanto segue:

1. Nella pianta esaminata non si osservano variazioni notevoli in pentosani durante l'attività clorofilliana.

2. Durante la notte le variazioni sono notevoli, ma incostanti avendosi talora aumenti, talora diminuzioni.

3. Quando l'alimento idrocarbonato è rappresentato esclusivamente dal glucosio, somministrato alle foglie, i pentosani aumentano di molto, specialmente alla luce.

4. Quando alle foglie è impedita la funzione clorofilliana per un tempo alquanto prolungato, i pentosani diminuiscono.

Tutto ciò ci fa supporre che gli zuccheri semplici, più che gli idrati di carbonio complessi, abbiano parte preponderante nella formazione dei pentosani e che essi possano fungere da materiale di riserva quando le piante abbiano esaurito i principî più facilmente utilizzabili.

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina libera sulla Cumarina* (1). Nota di L. Francesconi e G. Cusmano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Il sig. Th. Posner pubblica nel Berichte d. deut. chem. Gesell. (N. *42*, pag. 2523) una Nota con l'identico titolo, nella quale troviamo che, oltre a reclamare la priorità su questo argomento, egli *scopre un fondamentale errore* nelle esperienze che noi primi facemmo sul medesimo soggetto (Gazz. chim. it., 39, I, pag. 189).

Rileviamo, in primo luogo, che noi fummo determinati a studiare l'azione dell'idrossilammina sulla Cumarina, principalmente dai risultati delle nostre ricerche sulla Santonina (2), e non ostante che Tiemann e altri l'avessero già

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

(2) R. Acc. Lincei, vol. XIII, sem. 5 fasc. 2° e 4°; Gazz. chim. it., XXXVIII, 2° pag. 52.

tentata con esito negativo; d'altronde non si poteva prevedere che il Posner, che aveva sinora sperimentato detta azione soltanto sugli acidi e sugli eteri non saturi, intendesse di estendere il dominio delle sue ricerche anche a questo lattone.

Ma poichè i fatti da noi trovati, insieme con quelli che il Posner fa conoscere e che non ci giungono nuovi, sono esaurienti per il nostro fine precipuo, cioè per una *indagine sul comportamento comparativo delle diverse specie di lattoni di fronte all'idrossilammina*, che noi intendiamo di proseguire e ci riserviamo, non abbiamo alcuna difficoltà a lasciargli il campo libero. Rileviamo soltanto che il sig. Posner fa sapere ora, per la prima volta, che intende anch'egli di utilizzare questi studî per risolvere la questione della isomeria degli acidi Cumarinico e Cumarico.

Veniamo ora al preteso nostro errore. L'A. dice: « La diidrossilamminocumarina non esiste, ma è un miscuglio a parti eguali di triidrossilamminocumarina e di acido aminocumarico » !!

Il Posner, di certo, non ha letto la nostra Nota ma un sunto mal fatto; poichè altrimenti si sarebbe convinto che la diidrossilamminocumarina si forma ed è un composto definito e stabile, facile a prepararsi mettendosi nelle condizioni sperimentali da noi ben precisate; e ancora egli non ci avrebbe attribuito altri errori e inesattezze e si sarebbe avveduto che le formule che dà per dimostrate, erano state prese in considerazione anche da noi e che solo riserbavamo ad un ulteriore studio la scelta tra di esse e le altre probabili allo stato delle nostre ricerche.

Ma al fine di mettere meglio in evidenza la verità della nostra asserzione e dimostrare, inoltre, che la differenza dei risultati ottenuti dal Posner, devesi all'avere egli mutato le condizioni dell'esperienza, abbiamo ripetuto comparativamente le esperienze nostre e le sue e in questa circostanza abbiamo trovato dei nuovi fatti, pure interessanti, che parlano a nostro favore e meritano di essere riferiti.

Parte sperimentale.

Anzitutto riassumiamo quanto dicemmo nella Nota precedente sulla preparazione e proprietà della diidrossilamminocumarina: « La Cumarina reagisce facilmente a temperatura ambiente (oscillante tra 15° e 25°) e dopo due o tre giorni incomincia a cristallizzare il prodotto della reazione, la cui separazione si completa nel termine di cinque o sei giorni. Si raccoglie su filtro alla pompa, si lava ripetutamente con alcool metilico, si fa digerire per un giorno in etere solforico, si lava, si filtra e si secca nel vuoto. Si decompone a 129°. Ricristallizzato dall'alcool concentrato si decompone a 130°-131°.

Le analisi si fecero sul prodotto della reazione, semplicemente polverizzato, fatto digerire con acqua, raccolto sotto pressione, lavato con acqua,

alcool ed etere (non cristallizzato dall'alcool come ritiene il Posner) e seccato nel vuoto su acido solforico ».

Di- e Tri-idrossilamminocumarina (Esperienze comparative). — Si è preparata una soluzione di idrossilammina libera, nel modo indicato dal sig. Th. Posner, cioè sciogliendo gr. 56 di cloridrato d'idrossilammina in 320 cc. di alcool metilico, gr. 18,4 di sodio in cc. 200 di alcool metilico e mescolando le due soluzioni a caldo. Separato il cloruro di sodio, dopo aver raffreddato fortemente, si è diviso il liquido in due parti e in ognuna si sono sciolti a freddo gr. 20 di Cumarina. Una delle soluzioni si è lasciata alla *temperatura ambiente* (25° in media) e l'altra si è messa *fra il ghiaccio* (come fa il Posner).

Quest'ultima, dopo circa 18 ore ha principiato a separare una sostanza bianca; l'altra ha dato un precipitato, pure bianco, solo dopo poco più di due giorni. Ambedue sono state abbandonate alle rispettive temperature ancora un paio di giorni per far completare le reazioni; poi si sono raccolti i precipitati alla pompa, lavandoli con alcool metilico. Dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico in luogo freddo e oscuro sono stati pesati. Quello del Posner raggiungeva i gr. 25, il nostro gr. 18. Il primo si decomponeva a 119° circa, il secondo (comparativamente) a 129°-130°. Sono stati, poi, lavati con acqua, alcool metilico ed in fine con etere e di nuovo tenuti nel vuoto sino a costanza di peso. Il punto di decomposizione del prodotto del Posner salì allora a 123° e del nostro a 131°. Le sostanze osservate al microscopio sembravano abbastanza omogenee, specialmente la nostra.

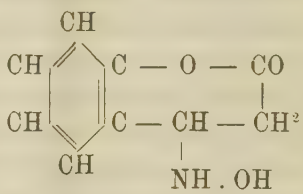
Questa dà una soluzione acquosa *neutra*, l'altra *alcalina*. Poichè l'amino acido ha reazione anfotera, questo è il primo dei molti fatti che, oltre alla costanza del punto di fusione, parlano contro la supposizione del Posner; e invero, se il nostro composto fosse un miscuglio di tri-idrossilamminocumarina e di aminoacido, la reazione della soluzione acquosa *dovrebbe essere alcalina*. Ambedue i composti sono solubili in carbonato sodico. La diidrossilamminocumarina si scioglie a freddo in un terzo di meno di acido cloridrico diluito che non la triidrossilammoincumarina, e le due soluzioni lasciate a sè si colorano separando un olio e poi cristalli di cumarina.

Le due sostanze, dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico, sono state messe contemporaneamente alla stufa a 100°. La sostanza descritta dal Posner subito ha cominciato ad imbrunire, mentre l'altra rimaneva inalterata. Dopo breve tempo, la prima si è mutata in un olio bruno dall'odore di fenolo: la sua decomposizione è avvenuta con violenza, poichè molta sostanza è distillata. La diidrossilamminocumarina, invece, nello spazio di due ore si è appena colorata, perdendo circa $^1/_{10}$ del suo peso.

Abbiamo inoltre fatto un *miscuglio a parti eguali* della tri-idrossillaminocumarina e dell'aminoacido e si è osservato per esso il seguente comportamento:

I°. Riscaldato lungamente a 100° si è decomposto come, all'incirca, il prodotto del Posner; riscaldato nel tubicino per punti di fusione, ha svolto gas a 123° e precisamente come quel composto (esperienza comparativa): — II°. *Conferisce all'acqua reazione alcalina.* — III°. La sua soluzione in acido cloridrico diluito si è ottenuta impiegando maggior quantità di reattivo che per sciogliere un egual peso di di-idrossilamminocumarina. Di più, tale soluzione, mediante neutralizzazione con carbonato sodico, *ha separato di nuovo l'aminoacido*, ed è a notare che si può anche alcalinizzare, sebbene non troppo, perchè quest'ultimo è poco solubile nel carbonato. Invece, da una soluzione cloridrica, fatta allo stesso modo, di diidrossilammino-cumarina, non si ottiene subito nessun precipitato.

Demolizione della diidrossilamminocumarina. — Monoidrossilamminocumarina.



Trattando gr. 3 di diidrossilamminocumarina con cc. 10 di acido cloridrico fumante si è ottenuta, aiutando con qualche istante di riscaldamento, una soluzione limpida e incolora, la quale, però, di lì a pochi minuti ha principiato a separare un prodotto bianco in minuti aghetti. Questo, dopo alcune ore, fu raccolto sotto pressione e poi messo ad asciugare su acido solforico nel vuoto. Raggiunto il peso costante, si è accertato il suo rendimento: gr. 2,6.

Analisi.

I sost. gr. 0,1759 ; Cl gr. 0,02875
II sost. gr. 0,3351 ; N cc. 19,4 a 25° e 760 mm.

	Trovato %	Calc. per $C^9H^9O^2N.HCl$
I Cl	16,34	16,44
II N	6,47	6,51

Il prodotto verso i 140° si va colorando e si decompone del tutto a 160° circa. Abbastanza solubile nell'acqua; riduce il liquido di Fehling a freddo. Ad escludere il dubbio che esso fosse un miscuglio a parti eguali di cloridrato di monoidrossilamminocumarina e di aminoacido, se ne è trattato un poco (1 gr.) con tant'acqua da mandarne in soluzione la maggior parte: il residuo raccolto e seccato manteneva i caratteri del cloridrato descritto. Se si avesse avuto da fare con quel miscuglio, il residuo avrebbe dovuto essere aminoacido, il quale se pur dà cloridrato, lo dà facilmente decomponibile con acqua.

La soluzione acquosa del cloridrato di monoidrossilamminocumarina riscaldata, si colora fortemente e tramanda odore viroso; se però, si porta a secco si può constatare che non tutto il prodotto si è decomposto.

Trattata con carbonato sodico, in quantità calcolata, separa un olio che si colora istantaneamente in bruno e con il tempo dà aghi di cumarina. Detto olio di fresco preparato, si *ridiscioglie facilmente* in acido cloridrico.

Le acque madri cloridriche della preparazione del cloridrato le quali, a differenza della soluzione acquosa di esso, si mantennero incolore, furono portate a secco a b. m., e il residuo estratto ripetutamente con ligroina: questa asportò molta cumarina lasciando indietro del cloridrato d'idrossilammina misto a una resina bruna.

Il prodotto del Posner, trattato con acido cloridrico nelle proporzioni usate per l'altro, dà un miscuglio del cloridrato della monoidrossilamminocumarina e di cloridrato d'idrossilammina, che si possono separare, aggiungendo ancora acido cloridrico concentrato, dove il primo è poco solubile.

Risulta, pertanto, provato all'evidenza: Che la cumarina reagisce con l'idrossilammina libera sommandone a 0° tre molecole per dare il composto del Posner fus. 123°. Alla temperatura ordinaria (20°-25°), cioè nelle condizioni nelle quali la Santonina aggiunge al suo legame lattonico una molecola di idrossilammina, essa somma, invece, due molecole, per dare la nostra diidrossilamminocumarina, fus. 130°-131°. Alla temperatura di ebollizione dell'alcool metilico, o si riottiene inalterata o dà il prodotto di riduzione della monoidrossilammina, cioè l'acido amido-idrocumarico (1).

La tri-idrossilamminocumarina è poco stabile: a 100° si decompone profondamente; a temperatura ordinaria nel vuoto su acido solforico si colora e si decompone. Riscaldata in soluzione alcoolica elimina subito idrossilammina e si trasforma nella diidrossilammina e quindi nell'acido amino idrocumarico.

La diidrossilamminocumarina è, invece, assai più stabile. Fonde costantemente a 130°-131°. Tenuta per *un anno* a secco, a temperatura ordinaria e alla luce diffusa si mantenne incolora. A 100° non si decompone profondamente, ma probabilmente si disidrata, mantenendosi incolora. Cristallizza inalterata per rapida soluzione e raffreddamento dall'alcool; perciò, com'era facile prevedere, è un composto ben definito e tutt'altro che un miscuglio.

Con acido cloridrico concentrato entrambe, eliminando tutta l'idrossilammina unita al gruppo carbonilico, dànno la monoidrossilamminocumarina, la quale probabilmente è il composto oleoso che si separa dal cloridrato con

(1) Detto acido, ripetiamo, ha il p. f., o meglio di decomposizione, variabile con la rapidità del riscaldamento .Fonde a 208°, ma riscaldando rapidamente, anche a 215° (il Posner trova 214°). Di più, noi abbiamo ben rilevato la sua solubilità *stentata* nei carbonati, che parla perciò a favore di una formola salina.

gli alcali e che poi si decompone, almeno in parte, in idrossilammina e cumarina.

Come si vede, i fatti che noi annunciammo e la giustezza delle nostre equazioni sono del tutto avvalorate dalle nuove esperienze; non ci rimane, pertanto che esprimere la nostra meraviglia e lamentare che il sig. Posner, volendo fare un lavoro di revisione e di critica, non abbia creduto necessario di leggere attentamente la nostra Nota originale.

Chimica. — *Sulla esistenza di un glucoside nell'olivo* (1). Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

La ricerca di sostanze aventi natura di glucoside nelle varie parti dell'olivo (foglie, frutti, corteccia, radici) fu intrapresa dai molti chimici che si occuparono dello studio del materiale di ricambio di questa pianta; tale ricerca era tanto più interessante, in quanto che non s'era mai riusciti a separare il principio attivo della pianta stessa, le cui varie parti si somministravano da tempo, decotte, per la loro nota azione contro le febbri. Finora però tali ricerche rimasero senza risultato e nonchè isolare prodotti di natura glucosidica, non si riuscì nemmeno a constatarne con certezza l'esistenza.

Nel frattempo fu oggetto di studio l'*olivile*, che si ricava, com'è noto, dalla gomma di ulivo, prodotto anormale di secrezione della suddetta pianta. L'olivile per la sua natura chimica si avvicina ai derivati coniferiglici (2), e secondo una ipotesi emessa già nel 1888 da G. Körner (3). dovrebbe considerarsi come un probabile prodotto di decomposizione e di condensazione del glucoside cercato.

Nel settembre dello scorso anno fu presentata alla Accademia di scienze di Parigi una Nota di Em. Bourquelot e di J. Vintilesco intitolata: *Sur l'*oleuropéine, *nouveau principe de nature glucosidique de l'olivier* (4); in essa è detto che, applicando agli estratti di varie parti dell'ulivo il metodo biochimico di Bourquelot (5) (azione dell'emulsina), si può svelare la presenza di un glucoside idrolizzabile. Inoltre, avendo essi ottenuto mediante idrolisi con acidi, la conferma della esistenza di uno zucchero riduttore destrogiro (destrosio?), credettero di aver dimostrata la presenza di un glucoside

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chim. organ. della R. Scuola sup. di Agricoltura di Milano.

(2) Körner e Vanzetti, Rend. Accad. Lincei, vol. XII, 1° sem., pag. 122.

(3) *Intorno alla siringina.* Gazz. chim. ital., t. XVIII, pag. 209.

(4) C. R., t. CXLVII, pag. 532.

(5) C. R., t. CXXXIII, pag. 690.

in quantità rilevanti. Ne tentarono la estrazione ed ottennero una sostanza amorfa, giallastra, solubile in acqua fredda e nell'alcool caldo, insolubile in etere; amara, dotata di potere rotatorio elevato (levogira); che riduce il liquido di Fehling direttamente, e meglio dopo idrolisi con acidi diluiti. A questo supposto glucoside diedero il nome di oleuropeina.

Alcun tempo dopo, la rivista londinese « The Pharmaceutical Journal » (n. 88) pubblicava i risultati di una ricerca di F. B. Power e F. Tutin, portando una categorica smentita alle affermazioni di Bourquelot e Vintilesco. Infatti i due chimici inglesi dicono di aver preparato con l'identico procedimento il preteso glucoside e di aver poi ottenuto da esso, per successivi trattamenti con acqua a ebullizione, differenti frazioni aventi potere rotatorio diverso, e con altro trattamento separarono varî prodotti, alcuni dei quali, diedero uno zucchero riduttore (destrosio?). In sostanza però gli autori si limitarono a dimostrare la complessità del prodotto denominato oleuropeina, senza però rendersi ragione della natura dei composti che forniscono lo zucchero riduttore e che pure facevano parte della mescolanza.

Tale essendo lo stato delle ricerche in questo campo, mi pare che valga la pena di segnalare un fatto, che mentre dimostra con certezza la esistenza di un glucoside, o almeno di un suo immediato prodotto di decomposizione in alcune parti dell'ulivo, può indicare la via per effettuarne la separazione.

Poco tempo fa avendo ripreso lo studio dell'olivile e dei suoi derivati, riporta l'attenzione sugli estratti alcolici di rami giovani di olivo, preparati alcuni anni prima ed abbandonati a sè stessi allo stato di pasta semifluida nell'intento di vedere se a lungo andare si sarebbe depositato qualche prodotto cristallino di natura glucosidica, o altro. In realtà non potei separarne che piccole quantità di una sostanza bianca cristallina che si riconobbe subito per *mannite* ed un'altra parte insolubile a freddo e solubile a caldo nell'alcole, che dalle soluzioni alcoliche si deposita per raffreddamento in forma microcristallina, e si rapprende in massa cornea verde sporco (per clorofilla) quando si fa essiccare sul filtro; per certe sue proprietà questa sostanza somiglia ad una paraffina, ma non fu ancora sottoposta a studio. Separate così le sostanze insolubili, l'estratto fu disciolto in acqua, nella quale passa a poco a poco, impartendole un sapore amarissimo. Nelle soluzioni acquose si fecero quindi varî tentativi per eliminare le sostanze estrattive, tanniche e coloranti, mediante successivi trattamenti con carbone animale e soluzione di acetato di piombo. Durante tutte queste operazioni veniva sorvegliato il comportamento ottico; si osservava così una costante deviazione a sinistra del piano della luce polarizzata, deviazione che però diminuiva nelle successive precipitazioni con carbone, con sal di piombo e con idrogeno solforato.

Meglio riuscì una separazione delle sostanze solubili da quelle resinose ricorrendo alla dialisi attraverso membrana animale (vescica di pesce): e fu

precisamente durante questi esperimenti che si rese evidente nel liquido dializzato una bellissima *fluorescenza azzurra* la quale ricorda quella di alcuni glucosidi ben noti e precisamente di derivati delle ossicumarine, come l'esculina, la frassina, ecc. La intensa fluorescenza che si manifesta è appunto della stessa natura di quella che presentano l'umbelliferone ed alcuni suoi derivati; essa si mostra molto evidente se si rende alcalina la soluzione, mentre la soluzione stessa diventa gialla; e scompare per aggiunta di acidi che si dissociano fortemente (ac. minerali).

I liquidi che contenevano queste sostanze fluorescenti, e specialmente quelli avuti per dialisi, il cui colore era appena giallognolo, furono concentrati cautamente e si ebbero così delle soluzioni buone, dotate di una magnifica fluorescenza azzurra. Riducono bene la soluzione di Fehling e sono costantemente levogire. Se si trattano con acetato basico di piombo, la fluorescenza ne viene molto diminuita e il liquido che rimane, in alcune prove devia a destra e mostra di contenere uno zucchero riduttore che dà con fenilidrazina in eccesso, il *d*-fenilglucosazione (destrosio?).

I tentativi fatti per isolare il corpo dotato di fluorescenza, allo stato puro, non diedero finora il risultato atteso; mi riservo perciò di continuare la ricerca in quantità maggiori di materiale e non mi sarei deciso a render noto il fatto sopraccennato se non fossero comparse le due pubblicazioni su citate; tanto più che in tutte le ricerche istituite sin'ora su questo materiale, pare che non si sia mai avvertito un fatto, il quale dimostra che, almeno nei rami giovani dell'olivo si trova un corpo di natura glucosidica, che deve esser legato da stretta parentela ad altri glucosidi di oleacee.

Resta poi ancora a vedersi se e quali rapporti esistano tra esso e l'olivile.

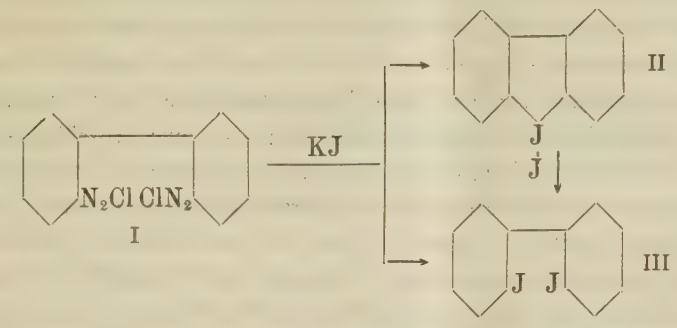
Chimica. — *Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio (Idrato di ditolileniodonio)* [1]. Nota di L. Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

La spiccata tendenza che ha lo iodio a costituire anelli eterocicliçi di cinque termini legandosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio [fatto questo che ebbi a dimostrare lo scorso anno [2]] faceva prevedere, che la stessa reazione, assai semplice, per cui dal cloruro di o-o'-bisdiazodife-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *16*, II, 562 (1907); id., *17*, II, 580 (1908).

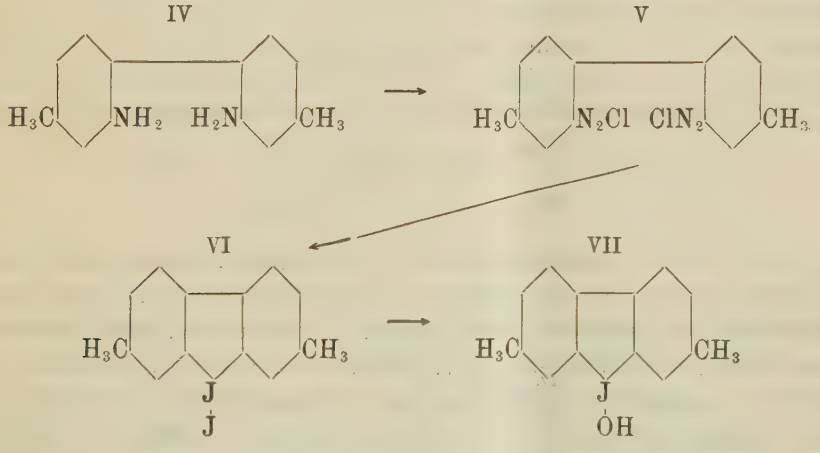
nile (I) si passa direttamente al ioduro di difenileniodonio (II), da me interpretata secondo lo schema



potesse effettuarsi anche qualora, invece del diazoderivato di difenile, si impiegasse un qualunque suo derivato sostituito nel nucleo.

Le ricerche in proposito sono già bene avviate: per ora mi limito a descrivere i risultati avuti partendo dal 4.4′-dimetil-difenile o paraditolile.

La via seguìta è analoga a quella fatta per la preparazione dell'idrato di difenileniodonio; a chiarirla, meglio che le parole, serve lo schema seguente:



Nel trattamento del cloruro di bisdiazoditolile (V) con ioduro potassico si ottiene subito una massa insolubile nera, che, dopo conveniente purificazione, si presenta in polvere bruniccia, dalla quale l'ossido d'argento umido mette in libertà una sostanza a reazione fortemente basica. La soluzione acquosa alcalina dà tutte le reazioni di precipitazione delle basi iodoniche. Da questa appunto, con ioduro potassico, si ebbe un precipitato lievemente giallo, che, ricristallizzato da molta acqua, si presentò in minuti cristallini gialli dal punto di fusione 200-206°. L'analisi elementare mostrò che esso ha la composizione corrispondente alla formula $C_{14}H_{12}J_2$ (composizione questa

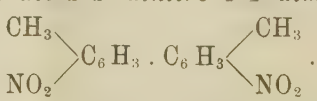
che spetterebbe all' o-o'-diiodioditolile, che dovrebbe pure ottenersi nella reazione effettuata, ma che per la scarsità di sostanza con cui si operò, non potè essere ancora isolato). Siccome le proprietà della sostanza basica corrispondono perfettamente a quelle delle basi iodoniche ed inoltre la stessa reazione da me applicata (loc. cit.) all'o-o'-diamidodifenile ha già mostrato che oltre o-o'-diiodiodifenile si forma prevalentemente ioduro di difenileniodonio, così è da ritenersi fin d'ora, che la reazione presupposta sia avvenuta anche in questo caso e che si tratti perciò dell'idrato di ditolileniodonio, contenuto nella soluzione acquosa, e capace di dare sali come tutte le altre basi iodoniche finora note e di cui il ioduro è isomero dell'o-o'-diiodioditolile.

Il rendimento in ioduro di ditolileniodonio (VI), che si ha direttamente dall'azione del cloruro di bisdiazoditolile (V) con ioduro potassico, è anche in questo caso buono, precisamente come succedeva per la trasformazione del bisdiazodifenile in ioduro di difenileniodonio.

Come già accennai per la piccola quantità di prodotto a mia disposizione non mi fu ancora possibile studiare a fondo le proprietà di questo nuovo omologo dell'idrato di difenileniodonio, nè di alcuni nuovi derivati del paraditolile, che molto facilmente si potranno da tale sostanza preparare. È quanto farò in un prossimo studio.

Parte sperimentale.

Preparazione del 2-2'-dinitro-4-4'-dimetildifenile:



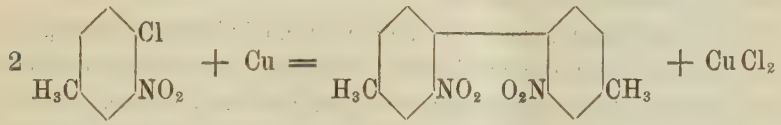
Venne in parte preparato seguendo il processo di Niementowski (1), cioè trattando il cloruro del diazoderivato corrispondente all' 1.3.4- metilnitroamidobenzolo con polvere di rame umida; in questo caso, come dimostrò Niementowski, due nuclei benzolici si attaccano fra loro costituendosi un legame nella posizione ove prima esisteva il gruppo amidico e si origina il derivato nitrico del ditolile. In questa reazione ebbi rendimento alquanto scarso, perchè contemporaneamente si formò una certa quantità di paracloro-metanitrotoluolo insieme con altri prodotti, che non vennero esaminati (probabilmente nitrocresolo). Però potei ottenere lo stesso dinitroditolile con buonissimo rendimento partento dal p-cloro-m-nitrotoluolo, che si forma nella reazione precedente. Per questo applicai il metodo usato da Ullmann e Bielecki (2) per passare dall'o-cloronitrobenzolo all'o-o'-dinitrodifenile e già da me seguìto con buon risultato altra volta (3).

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 3327 (1901).
(2) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 2176 (1901).
(3) Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., *38*, II (1908).

SORBONNE

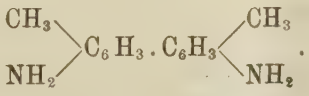
Il cloronitrotoluolo (ottenuto nella proporzione precedente) venne separato per distillazione con vapor di acqua dai prodotti che l'inquinavano; l'olio giallo, che così distillava, venne dibattuto in imbuto a rubinetto con soluzione di idrato sodico, poi con acido cloridrico per eliminare il nitrocresolo e la clorotoluidina eventualmente formatisi, finalmente fu lavato con acqua. Seccato su cloruro di calcio, venne distillato frazionatamente e si raccolse la porzione bollente a 255-260° (p. eb. del prodotto puro: 260-261° a 745 mm.).

Per effettuare la reazione:



si aggiunse a piccole porzioni una certa quantità (di poco superiore al teorico) di polvere di rame al cloronitrotoluolo, mantenuto entro palloncino munito di refrigerante a ricadere, ad una temperatura prossima al suo punto di ebollizione. Finita l'aggiunta del rame si scaldò ancora per mezz'ora. Il prodotto della reazione, che è una massa pastosa nerastra, venne, dopo raffreddamento, estratto a ricadere con benzolo, dal quale, per concentrazione, si ebbero cristalli aciculari gialli, fondenti a 138°. Dopo ricristallizzazione dall'alcool, la sostanza era in bellissimi aghi giallo-oro, fondenti a 140°, punto di fusione che si conviene al 2.2'-dinitro-4.4'-dimetildifenile.

Preparazione del 2-2'-diamido-4-4'-dimetildifenile:



Lo si ottenne riducendo con stagno e acido cloridrico il composto nitrico, secondo le indicazioni di Niementowski (1). Lo purificai estraendo con acqua cloridrica la soluzione eterea dell'amidoderivato greggio e riprecipitando dal cloridrato la base mediante ammoniaca. Il prodotto, cristallizzato dall'alcool, fondeva esattamente a 120°.

Passaggio al derivato diazoico e successiva iodurazione del 2-2'-diamido-4-4'-dimetildifenile:

Grammi 10 circa di o-o'-diamidoditolile vennero sciolti in 45 gr. di acido cloridrico diluito con 50 cc. d'acqua: alla soluzione mantenuta sotto 0° venne aggiunta una soluzione di gr. 7,5 di nitrito sodico in 30 cc. di acqua;

(1) Ber. d. d. Ch. Ges. *34*, 3329 (1901).

avuto il cloruro del diazoderivato lo si scompose trattandolo con una soluzione di gr. 20 di ioduro potassico in 50 cc. d'acqua. Durante l'aggiunta del ioduro si separò in seno al liquido una sostanza catramosa nera semisolida. Questa, col riposo, si rapprese in massa solida e potè essere separata dalla parte liquida. La parte solida venne estratta con etere, che asportò una sostanza oleosa nerastra, la quale mostrava tendenza a cristallizzare: questa porzione, che è da ritenersi costituita in gran parte da o-o'-diiodioditolile, non ancora descritto nella letteratura, non potè essere purificata dalle impurità a causa della scarsità di prodotto.

La polvere bruna invece, che l'etere lasciò indisciolta, venne dibattuta con anidride solforosa, con che divenne più chiara, poi si trattò con ossido di argento umido e alla temperatura di 60° circa. Già a freddo, ma più rapidamente a caldo, l'ossido di argento dà una soluzione fortemente basica. Dal liquido acquoso venne riprecipitato lo ioduro della base, che è una polvere quasi bianca appena precipitata, ma che tosto diventa leggermente gialla. Questo precipitato fu cristallizzato ripetutamente dall'acqua, dove è assai poco solubile anche alla ebollizione: si ottenne in minuti cristallini giallicci, che a 200° cominciano ad imbrunire e a 206° fondono scomponendosi.

L'analisi elementare di questo prodotto ha dato i numeri corrispondenti a quelli richiesti pel ioduro di ditolileniodonio (VI).

Infatti:

gr. 0,2136 di sostanza, diedero gr. 0,3076 di CO_2 e gr. 0,0592 di H_2O;
gr. 0,1780 » » » 0,1928 di AgJ (metodo Carius).

Quindi, in 100 parti,

	Calcolato per $C_{14}H_{12}J_2$	Trovato
C	38,73	39,28
H	2,79	3,10
J	58,48	58,52

Per ultimo mi è grato di porgere i miei ringraziamenti al laureando in chimica sig. Fedro Pirani, per il valido aiuto prestato in queste ricerche.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico. (Sul comportamento crioscopico ed ebullioscopico dei chetoni sciolti in cicloesano)* [1]. Nota di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Uno studio più ampio sul comportamento dei chetoni sciolti in cicloesano era necessario per spiegare alcune anomalie già riscontrate [2] per tale classe di sostanze e specie poi per decidere a quali cause doveva attribuirsi l'anomalia crioscopica assai forte, che mostra il cicloesanone.

Fin dalla I Nota [3] su questo argomento uno di noi attribuì tale contegno anomalo del cicloesanone al separarsi di quest'ultimo assieme al solvente che gelava e aggiungeva: « Il comportamento del cicloesanone richiede particolare menzione, poichè sarebbe questo il primo caso in cui si verifica la formazione di cristalli misti tra sostanze contenenti reciprocamente i gruppi $-CH_2-$ e $-CO-$. Qui però può nascere il dubbio che l'anomalia sia di altra natura, che si tratti cioè di un fenomeno di tautomeria presentato dal cicloesanone: esperienze in proposito sono in corso di studio ».

Abbiamo quindi voluto completare le nostre ricerche, anche perchè le esperienze di Mannich [4], che ottenne derivati acetilici dal cicloesanone e da altri chetoni, dànno la conferma del fenomeno di tautomeria su menzionato.

Diciamo subito che i fatti nuovi riscontrati sono tali, che devono far ammettere fra le cause della forte anomalia crioscopica anche quella della solubilità allo stato solido fra cicloesanone e cicloesano, e questo quando anche (per le ragioni che esporremo) non lo si sia potuto dimostrare direttamente coll'analisi, come si fece pel caso della piperidina e cicloesano [5].

Riportiamo anzitutto nelle figure le curve costruite coi dati delle ricerche, di cui già si fece cenno nella II Nota (loc. cit.) (i particolari verranno quanto prima pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana). Le curve son disegnate per mettere in evidenza, meglio che non si facesse nella Nota citata, le anomalie spiccate, che presentano gli alcoli e i fenoli, rispetto a quelle che presentano i chetoni. Tali curve sono costruite col metodo pro-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. dei Lincei, *17*, II, 494 (1908).

(3) Gazz. Ch. It. *37*, II, 527 (1907).

(4) Ber. d. deut. Ch. Ges. *1906*, 1594; *1908* 564.

(5) Mascarelli e Costantino, Rend. R. Acc. dei Lincei *18*, II (1909).

posto da Auwers (1), che ha il vantaggio di fornire curve comparanti direttamente soluzioni equimolecolari.

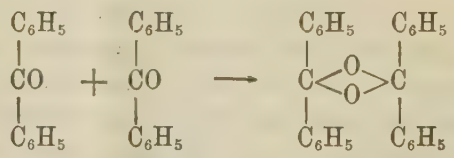
Come si vede tutti gli alcoli in cicloesano forniscono pesi molecolari maggiori dei teorici: mentre col benzolo a concentrazioni piccole si hanno valori assai prossimi ai teorici (2), col cicloesano già a concentrazioni inferiori all' 1 % si trovano valori quasi doppî, valori che crescono assai rapidamente col crescere della concentrazione. Analogamente avviene pei fenoli.

Tutti i chetoni sperimentati (tranne il benzile $C_6H_5CO.COC_6H_5$) diedero valori più elevati dei teorici contrariamente a quanto fanno se sciolti in altri idrocarburi (3). Questa anomalia più o meno spiccata può essere interpretata con due ipotesi:

1°) che essi reagiscano in forma enolica, per cui l'anomalia dipenda dalla associazione delle molecole dovuta alla presenza di ossidrile;

2°) che l'associazione sia prodotta dalla presenza del gruppo CO caratteristico dei chetoni.

Uno di noi ha già preso in considerazione (loc. cit.) le due ipotesi ed ha anche dato lo schema secondo il quale può interpretarsi avvenga l'associazione: però per decidere fra le due ipotesi occorreva sperimentare con sostanze chetoniche, che non potessero reagire in forma enolica: tali ad es. il benzofenone, il benzile. Il benzofenone ci diede per via crioscopica ed ebullioscopica in cicloesano pesi molecolari superiori al teorico: ciò fa supporre, che l'associazione avvenga per la presenza del gruppo CO, per cui, volendoci attenere allo schema già altra volta proposto, si avrebbe pel benzofenone l'accoppiamento di due molecole:



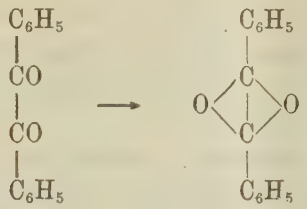
Purtroppo il benzile non è solubile a freddo in cicloesano: per via ebullioscopica ottenemmo valori normali. Uno schema analogo al precedente

(1) Zeit. f. Phys. Ch. *21*, 339 (1896); sulle ascisse: concentrazioni espresse in centesimi di gr. molecola della sostanza sciolta in 100 gr. di solvente; sulle ordinate: le deviazioni dal teorico del peso molecolare trovato, calcolato però per cento di teorico.

(2) Lavori di Raoult; Paternò, Ber. d. d. Ch. Ges. *1888*, 3178; *1889*, 1430; Gazz. Ch. It. *19*, 640 (1889); Beckmann, Zeit. f. Phys. Ch. *2*, 715 (1888); *6*, 437 (1890); Auwers, Zeit. f. Ph. Ch. *12*, 689 (1893); *15*, 33 (1894); Biltz, id. id. *27*, 529 (1898); *29*, 249 (1899).

(3) Beckmann, Zeit. f. Ph. Ch. *2*, 715 (1888); Biltz, id. id. *27*, 529 (1898).

si presta ad interpretare questo contegno, poichè la vicinanza di due gruppi CO nel benzile ci permette di immaginare la trasposizione:



Avremmo voluto sperimentare con altre sostanze aventi simile costituzione, ma la loro poca solubilità in cicloesano ce lo impedì.

Tuttavia le considerazioni che siamo per esporre ed il comportamento anomalo dell'etere acetoacetico e del cicloesanone conducono ad ammettere, che i chetoni sciolti in cicloesano possano reagire anche in forma enolica: in appoggio tornano, oltre le ricerche già citate di Mannich, anche quelle di Hâncu [1], che ottenne derivati acetilici da sostanze chetoniche appartenenti alla serie grassa.

È noto che quelle sostanze contenenti l'aggruppamento $-CO.CH_2-$ si comportano alle volte come se contenessero il gruppo $-COH:CH-$.

Una serie di considerazioni, che non esporremo qui, ha condotto appunto ad ammettere, che i due isomeri si possono isolare solo allo stato solido: allo stato fluido (cioè di fusione o di soluzione) le due forme tautomere sono presenti contemporaneamente in equilibrio. Per riconoscere poi il rapporto fra le quantità dei due isomeri in una miscela si preferiscono i metodi fisici, i quali hanno il vantaggio di non produrre alterazione alcuna sulle condizioni di equilibrio delle due forme e questo perchè detti metodi si fondano unicamente sulle relazioni tra le proprietà fisiche dei corpi e la loro costituzione. Così non si comportano invece i reattivi, che individuano una sola forma, l'enolica o la chetonica; poichè è evidente che reagendo essi con una sola delle forme, spostano l'equilibrio in modo da produrre la completa conversione della sostanza con cui possono combinarsi.

L'uso dei metodi fisici ha dimostrato, che il solvente esercita una influenza importante, sia nelle condizioni di equilibrio, sia nella velocità con cui l'equilibrio si raggiunge. Fra i metodi fisici adoperati alla determinazione del rapporto fra le quantità delle due forme tautomere presenti in soluzione vi è anche il metodo crioscopico. Esso è una applicazione della osservazione fatta già dal Raoult, confermata dal Paternò e dal Beckmann, e constatata da parecchi altri sperimentatori, che le sostanze ossidrilate sciolte in idrocarburi dànno pesi molecolari più elevati dei teorici: un corpo

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. *1909*, 1052.

tautomero, capace cioè di reagire in forma enolica, dovrà quindi essere più o meno anomalo, ed il valore di tale anomalia potrà servire di misura approssimativa per giudicare della quantità dell'una o dell'altra forma. Così l'Auwers (1), che per primo applicò tale metodo, usando come solvente il benzolo dapprima, la naftalina poi, potè notare, che, in molti casi in cui il corpo sciolto può reagire anche in forma enolica, si ottengono realmente valori superiori pel peso molecolare.

Dalle esperienze di Wislicenus, Traube, Brühl, Claisen, Stobbe, Rabe ed altri non appare ancora ben chiaro se sulla facilità con cui può presentarsi la forma enolica o la chetonica abbia influenza la proprietà associante o dissociante del solvente, oppure la natura della sostanza sciolta; con ogni verisimiglianza vi avranno influenza entrambe. Se però si tien calcolo che in taluni casi si è osservato che i mezzi non dissociati favoriscono la forma enolica, nel cicloesano (solvente associante in alto grado) la forma enolica dovrà aver maggiore tendenza a stabilirsi. Se questo si ammette si trova la spiegazione del comportamento anomalo non solo dei chetoni, ma della maggior parte delle sostanze che vennero studiate in cicloesano.

Siccome lo spazio non ci consente di trattare coi particolari necessarî del contegno del cicloesanone, così ci limitiamo a riportare in succinto i dati sperimentali riguardanti i chetoni in genere, salvo a ritornare prossimamente sul contegno del cicloesanone.

Parte sperimentale.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi, fu purificato per trattamento con miscela solfonitrica: solidificava a 6°,2, bolliva a 81-81°,5. L'orto ed il parametilcicloesanone provenivano anche dalla stessa fabbrica; tutti gli altri prodotti furono acquistati da Kahlbaum a Berlino, vennero opportunamente ricristallizzati o ridistillati, dei chetoni quelli liquidi furono purificati passando pel composto bisolfitico.

A) *Crioscopia.*

Sperimentammo coi seguenti chetoni sciolti in cicloesano:

Solvente: *cicloesano*; p. solid. 6°,2.
Corpo sciolto: *acetone* = C_3H_6O = 58; p. eb. 56°,5.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 200$)	$\frac{1}{100}$ di molecola di sostanza in 100 gr. solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
1	0.844	2.16	78.2	1.5	34.5
2	1.455	2.99	97.3	2.5	67.2
3	2.326	4.93	94.8	4.0	63.8
4	3.111	6.42	96.9	5.4	67.2

(1) Zeit. f. Phys. Ch. *12*, 689 (1893); *15*, 33 (1894); *18*, 595 (1895); *21*, 337 (1896).

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 200$)	$\frac{1}{100}$ di molecola di sostanza in 100 gr. solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
Corpo sciolto: *metiletilchetone* = $C_4H_8O = 72$; p. eb. 80° a 763^{mm}.					
5	0.946	2.22	85.2	1.3	18.3
6	2.100	4.50	93.3	2.9	29.6
Corpo sciolto: *acetilacetone* = $C_5H_8O_2 = 100$; p. eb. 137° a 763^{mm}.					
7	0.593	1.12	106.0	0.6	6.0
8	1.623	3.02	107.5	1.6	7.5
9	2.650	4.88	108.6	2.6	8.6
10	4.000	6.97	114.8	4.0	14.8
11	4.783	7.99	119.7	4.8	19.7
Corpo sciolto: *etere acetacetico* = $C_6H_{10}O_3 = 130$; p. eb. 181° a 765^{mm}.					
12	0.757	1.09	139.0	0.6	6.9
13	1.835	2.35	156.2	1.4	20.1
14	2.953	3.62	163.1	2.3	25.5
15	5.577	5.55	201.0	4.3	54.6
Corpo sciolto: *acetofenone* = $C_8H_8O = 120$; p. eb. 201° a 766^{mm}.					
16	0.804	1.26	127.7	0.7	6.4
17	2.170	3.22	134.8	1.8	12.3
18	3.787	5.36	141.3	3.2	17.7
19	6.111	7.72	158.3	5.1	31.9
20	8.670	9.64	179.9	7.2	49.9
21	10.720	10.82	198.2	8.9	65.2
Corpo sciolto: *benzofenone* = $C_{13}H_{10}O = 182$; p. f. 46°.					
22	0.470	0.48	195.8	0.3	7.6
23	1.478	1.48	199.7	0.8	9.7
24	3.583	3.36	213.3	2.0	17.2
25	5.669	4.93	230.0	3.1	26.4
Corpo sciolto: *o-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O = 112$; p. eb. 162°-4 a 764^{mm}.					
26	0.526	0.60	175.4	0.5	56.6
27	1.339	1.46	183.4	1.2	63.7
28	2.445	2.60	189.8	2.2	69.5
29	3.861	4.04	191.2	3.4	70.7
30	5.743	5.86	196.0	5.1	75.0
31	7.508	7.32	205.1	6.7	83.1
32	9.330	8.78	212,5	8.3	89.7
Corpo sciolto: *p-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O = 112$; p. eb. 168°-9 a 762^{mm}.					
33	0.697	0.90	155.0	0.6	38.4
34	1.985	2.54	156.3	1.8	39.5
35	3.530	4.44	159.0	3.1	42.0
36	5.913	6.88	171.9	5.3	53.5
37	9.243	9.96	185.6	8.2	65.7
38	10.850	11.32	191.6	9.7	71.1
Corpo sciolto: *canfora* = $C_{10}H_{16}O = 152$; p. f. 176°.					
39	0.305	0.33	185.1	0.2	21.8
40	0.876	0.94	186.5	0.6	22.7
41	2.062	2.14	192.7	1.3	26.8
42	4.844	4.85	199.8	3.2	31.4
43	7.909	7.65	207.8	5.2	35.4

Con questi dati vennero costruite le curve della fig. II.

Molti chetoni con cui sarebbe stato interessante sperimentare si mostrarono insolubili a freddo in cicloesano, così ad esempio: fenantrenchinone, benzoino, benzile, ecc.

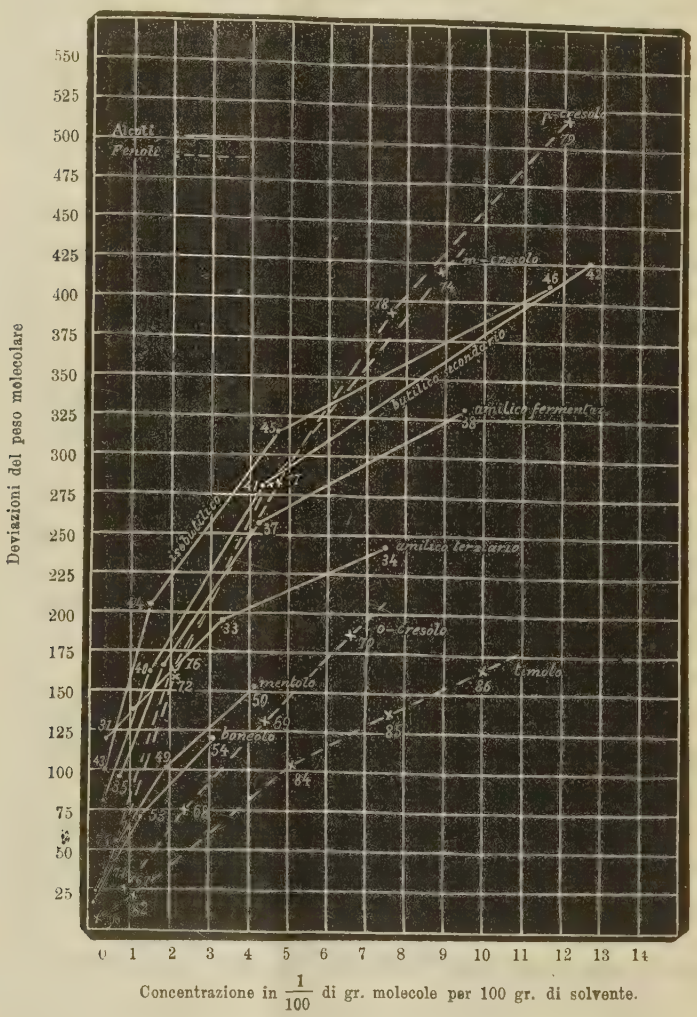


Fig. 1.

B) *Ebullioscopia.*

La costante ebullioscopica del cicloesanone venne da noi ritenuta in media

$$k = 27.5$$

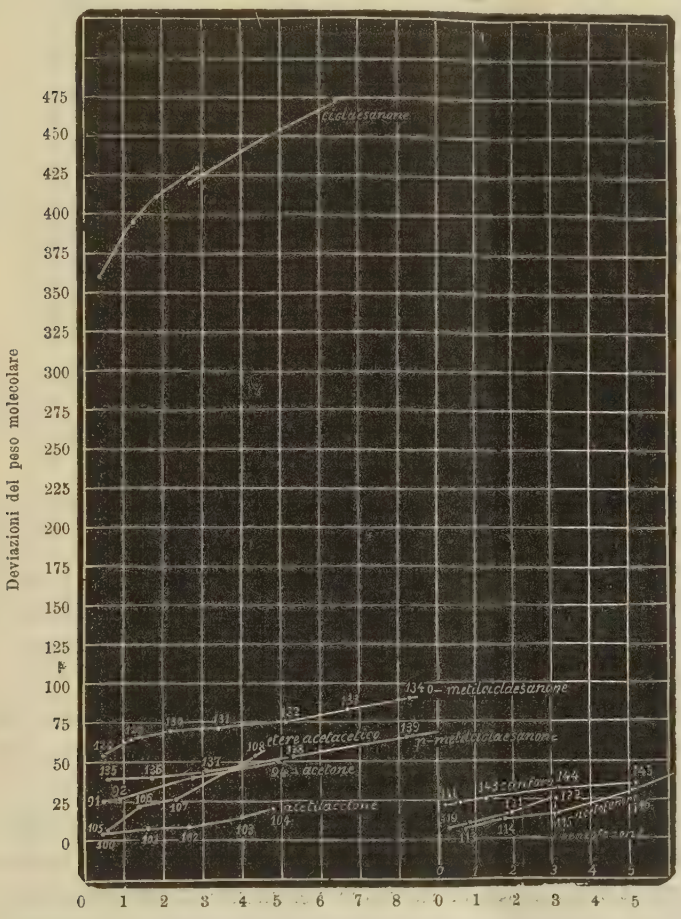
e ciò conformemente alle misure già pubblicate da uno di noi [1].

[1] Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei *17*, II, 498 (1908).

Con questo valore potemmo calcolare i pesi molecolari dei seguenti corpi:

Solvente: *cicloesano*; p. eb. 81-81,5°.

Corpo sciolto: *acetofenone* = C_8H_8O = 120; p. eb. 201° a 766^{mm}.



Concentrazione in $\frac{1}{100}$ di gr. molecole per 100 gr. solvente.

Fig. 2.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 27.5)
44	2.147	0.40	147.6
45	4.350	0.74	161.7
46	6.864	1.15	164.2
47	9.581	1.46	180.5
Corpo sciolto: *benzofenone* = $C_{13}H_{10}O$ = 183; p. f. 46°.			
48	1.325	0.18	202.4
49	2.902	0.37	215.7
50	5.312	0.68	214.8
51	7.334	0.92	219.2

Corpo sciolto: *o-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O$ = 112; p. eb. 162°-4 a 764^{mm}.

Numero d'ordine	Concentr. in gr. per 100 gr.	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 27.5)
52	1.713	0.32	146.9
53	4.069	0.72	155.4
54	6.418	1.12	157.6
55	8.860	1.55	157.2
56	10.580	1.86	155.8
	Corpo sciolto: *benzile* = $C_{14}H_{10}O_2$ = 210; p. f. 90°.		
57	0.926	0.12	212.1
58	2.302	0.30	211.0
59	3.632	0.47	212.5
60	4.836	0.61	218.0

Fisica. — *Sulla emissione della fotosfera solare.* Nota del prof. Alessandro Amerio, presentata dal Socio V. Volterra.

1. Per calcolare la temperatura del sole, si applicano alla sua radiazione le leggi che valgono pel corpo nero.

Ma per la presenza dell'atmosfera solare si manifesta un assorbimento che varia dal centro alla periferia del disco; e per ciò la radiazione *totale* è la sovrapposizione di infinite altre tutte differenti e non può essere quella del corpo nero.

Wilson e Gray come pure Millochau cercano di determinare l'assorbimento dell'atmosfera solare per dedurre la radiazione complessiva della fotosfera e applicare la formula di Stefan-Boltzmann.

E qui si suppone che la fotosfera solare irradii come un corpo nero. Per questa ragione i risultati lasciano dei dubbî; ma d'altra parte se non si facesse questa ipotesi non si saprebbe veramente come procedere.

Ora si può dimostrare in modo abbastanza semplice e rigoroso che la fotosfera solare irradia come un corpo *nero* o *quasi nero*, secondo i casi; quindi i risultati ottenuti e quelli che si potranno ottenere applicando alla fotosfera solare *tutte* le leggi del corpo nero, acquistano quella sicurezza che ormai si può esigere in questo campo.

2. Sulla natura della fotosfera solare si possono fare queste ipotesi:

1°) che essa consista di densi strati gassosi;

2°) che provenga invece dalla condensazione di vapori metallici in goccioline che restano sospese nell'atmosfera.

Nella prima ipotesi basta supporre che gli strati che prendono parte alla radiazione non siano tanto profondi da presentare forti differenze di temperatura.

In tal caso un raggio incidente unità, alla profondità x sarà ridotto a e^{-kx}, se k è il coefficiente d'assorbimento, e siccome per ipotesi fatta k non è tanto piccolo, quest'espressione si ridurrà prontamente a zero, cioè la massa sarà perfettamente assorbente e, pel principio di Kirchhoff, anche perfettamente irradiante.

Nella seconda ipotesi consideriamo la fotosfera solare come un sistema discreto di punti uniformemente distribuiti, che siano i centri di goccioline sferiche aventi il potere assorbente a, riflettente r.

Noto che a non dev'essere molto piccolo perchè in generale cresce colla temperatura, ciò che pei metalli è in accordo colla teoria elettromagnetica della luce.

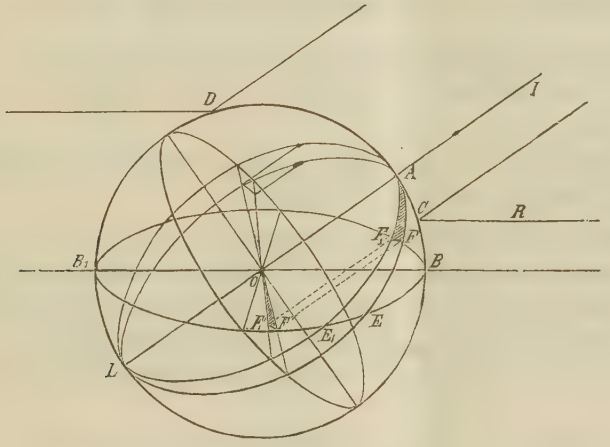


Fig. 1.

Anche la densa atmosfera che tiene le goccie in sospensione contribuirà colla sua emissione ad avvicinare la massa al corpo nero; ma, pel calcolo, ne trascurerò l'azione e considererò la fotosfera come se limitata da una parte da un piano che dirò *limite* e, negli altri sensi, indefinitamente estesa. *Pel momento* non terrò conto della diffrazione, nè della variazione di r coll'angolo d'incidenza.

Considero un fascio incidente *unità*, costituito dai raggi paralleli, normali al *piano limite* compresi nell'unità di sezione.

Penetrando nella massa questi raggi verranno in parte assorbiti, in parte riflessi. La prima frazione ci darà il potere assorbente A, mentre l'insieme dei raggi che viene respinto dalla massa ci darà il potere riflettente R.

3. Per procedere a questo calcolo occorre stabilire prima ciò che avviene di un fascio di raggi paralleli che investa esattamente una sfera riflettente.

Per ciò considero una sfera di centro O, raggio ϱ: la sua intersezione con un piano diametrale parallelo al piano *limite* sia BEB_1; sia IA il raggio centrale del fascio (fig. 1). Prendo per unità il fascio che colpisce

l'unità di superficie; sopra la calotta di centro A e angolo al centro 2α cadrà la quantità

$$i = \pi\varrho^2 \operatorname{sen}^2 \alpha$$

e sulla zona elementare compresa tra 2α e $2(\alpha + d\alpha)$ cadrà

$$di = 2\pi\varrho^2 \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha \, d\alpha = \pi\varrho^2 \operatorname{sen} 2\alpha \, d\alpha ,$$

Si noti che 2α è precisamente l'angolo che il raggio riflesso fa coll'incidente; ne viene che l'energia riflessa nei varî angoli solidi cresce da $\alpha = 0$ a $\alpha = \frac{\pi}{4}$, assume il massimo valore quando il raggio riflesso è normale al raggio incidente, e poi decresce simmetricamente fino ad $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

Nel piano della figura resteranno dalla stessa parte del *piano limite* tutti i raggi che cadono tra AC e AD, C e D essendo i punti di mezzo degli archi AB e AB_1.

In un altro piano, p. es. AEL, resteranno dalla stessa parte quelli che cadono fra i punti trovati come C e D.

Se l'angolo BAE che chiamo β varia di $d\beta$, F diventerà F_1, e i raggi che colpiscono l'elemento di figura FAF_1 dopo la riflessione resteranno dalla stessa parte del *piano limite*. Questi raggi colpirebbero l'elemento $F'OF'_1$, proiezione normale di FAF_1 sul piano perpendicolare ad IA.

Ora, se ϑ_0 è l'angolo AOB, ϑ l'angolo variabile AOE si ha:

$$OF' = \varrho \operatorname{sen} \frac{1}{2}\vartheta \quad , \quad OF'_1 = \varrho \operatorname{sen} \frac{1}{2}(\vartheta + d\vartheta)$$

e l'area elementare F'_1OF' sarà (essendo $F'OF'_1 = d\beta$)

$$\frac{1}{2}\varrho^2 \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\vartheta \, d\beta .$$

Tutto è simmetrico rispetto al piano del disegno, quindi la proiezione dell'area colpita da raggi che restano dalla stessa parte del *piano limite* è

$$2\int_0^{\pi} \frac{1}{2}\varrho^2 \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\vartheta \, d\beta = \varrho^2 \int_0^{\pi} \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\vartheta \, d\beta .$$

Il triangolo rettangolo AEB dà

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\operatorname{tg} \vartheta_0}{\cos \beta}$$

da cui ricavo facilmente

$$\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\vartheta = \frac{1 - \dfrac{\cos \beta}{\sqrt{\cos^2 \beta + \operatorname{tg}^2 \vartheta_0}}}{2}$$

e l'area cercata diventa

$$\frac{1}{2}\varrho^2\int_0^\pi\left(1-\frac{\cos\beta}{\sqrt{\cos^2\beta+\operatorname{tg}^2\vartheta_0}}\right)d\beta=\varrho^2\left(\frac{\pi}{2}-\frac{1}{2}\int_0^\pi\frac{\cos\beta}{\sqrt{\cos^2\beta+\operatorname{tg}^2\vartheta_0}}\,d\beta\right).$$

L'integrale che resta da calcolare è nullo perchè scindendolo in altri due tra 0 e $\frac{\pi}{2}$ e tra $\frac{\pi}{2}$ e π si vede che ad ogni elemento del primo ne corrisponde uno eguale del secondo ma col segno cambiato per cui la somma è sempre nulla.

Ne segue che l'area cercata è $\frac{1}{2}\pi\varrho^2$ ossia *è la metà della sezione del fascio* che investe la sfera e non dipende dall'angolo che il fascio fa col piano limite; e così resta stabilito che, *qualunque sia quest'angolo, una metà dell'energia resta da una parte del piano limite e l'altra metà passa dall'altra parte.*

4. Se dunque un fascio di raggi, comunque diretti, investe una delle gocce del sistema una porzione proporzionale ad a viene assorbita, una proporzionale a $\frac{1}{2}r$ viene riflessa verso l'interno e una eguale verso l'esterno.

Considero l'unità di sezione dello strato di gocce che si trovi alla distanza x dal piano limite e cerco l'espressione della quantità di energia $\varphi(x)$ che l'attraversa in tutti i sensi, avendo preso come unità l'energia incidente al piano limite.

Perciò scindo $\varphi(x)$ in tre parti che sono:

$\varphi_1(x)$ porzione che ancora non è stata nè assorbita, nè riflessa;

$\varphi_2(x)$ insieme dei raggi che depo riflessione procedono verso l'interno;

$\varphi_3(x)$ insieme dei raggi riflessi verso l'esterno.

Queste tre funzioni non dipendono che dalla x.

Sia ora n la somma delle sezioni massime delle gocce che si trovano nell'unità di volume.

Il valore di $\varphi_1(x)$ alla profondità $(x+dx)$ sarà

$$\varphi_1(x+dx)=\varphi_1(x)+\varphi_1'(x)\,dx.$$

D'altra parte attraversando dx, φ_1 diminuisce di $\frac{a}{n}\varphi_1(x)\,dx$ assorbita, $\frac{r}{2n}\varphi_1(x)\,dx$ riflessa in dentro, $\frac{r}{2n}\varphi_1(x)\,dx$ riflessa in fuori, quindi

$$\varphi_1(x+dx)=\varphi_1(x)-\frac{a}{n}\varphi_1(x)\,dx-\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1(x)\,dx-\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1(x)\,dx=$$

$$=\varphi_1(x)-\frac{1}{n}\varphi_1(x)\,dx.$$

Dunque

$$\varphi_1'(x) = -\frac{1}{n}\varphi_1(x)$$

ossia

$$\varphi_1(x) = C_1 e^{-\frac{x}{n}}.$$

La condizione al limite $\varphi_1 = 1$ per $x = 0$ dà $C_1 = 1$ e quindi

(1) $$\varphi_1 = e^{-\frac{x}{n}}.$$

L'assorbimento di questa parte sarà:

(2) $$\frac{a}{n}\int_0^\infty e^{-\frac{x}{n}}\,dx = a.$$

Calcoliamo φ_2 e φ_3.
Attraverso lo spessore dx φ_2 diventerà

$$\varphi_2(x+dx) = \varphi_2(x) + \varphi_2'(x)\,dx.$$

D'altra parte φ_2 aumenterà per riflessione di

$$\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1(x)\,dx + \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_3(x)\,dx$$

e diminuirà parte per assorbimento, parte per riflessione verso l'esterno di

$$\frac{a}{n}\varphi_2(x)\,dx \quad \text{e} \quad \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_2(x)\,dx.$$

Si avrà dunque

(3) $$\varphi_2' = \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1 + \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_3 - \frac{a}{n}\varphi_2 - \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_2.$$

Analogamente, considerando il passaggio di φ_3 da x a $x - dx$ risulta

(4) $$\varphi_3' = -\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1 - \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_2 + \frac{a}{n}\varphi_3 + \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_3;$$

e ponendo

(5) $$\frac{1}{2}\frac{r}{n} = \alpha \quad , \quad \frac{1}{2}\frac{r}{n} + \frac{a}{n} = \beta,$$

si avrà il sistema:

(6) $$\varphi_2' = \alpha\varphi_1 + \alpha\varphi_3 - \beta\varphi_2$$

(7) $$\varphi_3' = -\alpha\varphi_1 - \alpha\varphi_2 + \beta\varphi_3.$$

Per risolverlo ricavo φ_3 dalla (6), derivo e sostituisco nella (7); ricavo φ_2 dalla (7) derivo e sostituisco nella (6). Tenuto conto della espressione (3) della φ_1 si ottiene

$$\begin{cases} \varphi_2'' + (\alpha^2 - \beta^2)\,\varphi_2 + \left(\alpha^2 + \alpha\beta + \dfrac{\alpha}{n}\right) e^{-\frac{x}{n}} = 0 \\ \varphi_3'' + (\alpha^2 - \beta^2)\,\varphi_3 + \left(\alpha^2 + \alpha\beta - \dfrac{\alpha}{n}\right) e^{-\frac{x}{n}} = 0; \end{cases}$$

e tenendo conto delle (5), per cui

$$\begin{cases} \alpha^2 - \beta^2 = -\dfrac{a}{n^2} \\ \alpha^2 + \alpha\beta + \dfrac{\alpha}{n} = \dfrac{r}{n^2} \\ \alpha^2 + \alpha\beta - \dfrac{\alpha}{n} = 0 \end{cases}$$

si avrà il sistema

$$\begin{cases} \varphi_2'' - \dfrac{a}{n^2}\,\varphi_2 + \dfrac{r}{n^2}\, e^{-\frac{x}{n}} = 0 \qquad (8) \\ \varphi_3'' - \dfrac{a}{n^2}\,\varphi_3 = 0. \qquad (9) \end{cases}$$

Per risolvere la (8) pongo

$$\varphi_2 = (y - 1)\, e^{-\frac{x}{n}} \qquad (10)$$

essa diventerà

$$y'' - \frac{2}{n}\, y' + \frac{r}{n^2}\, y = 0. \qquad (11)$$

E questa ha per soluzione generale

$$y = C_1\, e^{k_1 x} + C_2\, e^{k_2 x},$$

essendo k_1 e k_2 le radici dell'equazione algebrica

$$k^2 - \frac{2}{n}\, k + \frac{r}{n^2} = 0,$$

cioè

$$k_1 = \frac{1}{n} + \sqrt{\frac{a}{n^2}} \quad , \quad k_2 = \frac{1}{n} - \sqrt{\frac{a}{n^2}},$$

e quindi per la (10)

$$\varphi_2 = (y - 1)\, e^{-\frac{x}{n}} = C_1\, e^{\sqrt{a}\,\frac{x}{n}} + C_2\, e^{-\sqrt{a}\,\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}}. \qquad (12)$$

Le costanti C_1 e C_2 sono date dalle condizioni ai limiti. Per $x = \infty$ si ha $\varphi_2 = 0$, dunque $C_1 = 0$; per $x = 0$ si ha $\varphi_2 = 0$; dunque $C_2 = 1$. Ne risulta

$$\varphi_2 = e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}} . \tag{13}$$

L'assorbimento di questa parte è

$$A_2 = \int_0^\infty \frac{a}{n} \left[e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}} \right] dx = \sqrt{a} - a . \tag{14}$$

Ed ora calcoliamo φ_3. La soluzione generale della (9) è

$$\varphi_3 = C_3 e^{k'x} + C_4 e^{k''x}$$

dove k' e k'' sono le radici di

$$k^2 = \frac{a}{n^2} .$$

Dunque

$$\varphi_3 = C_3 e^{\sqrt{a}\frac{x}{n}} + C_4 e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} .$$

Poichè per $x = \infty$ $\varphi_3 = 0$ sarà $C_3 = 0$ e quindi

$$\varphi_3 = C_4 e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} . \tag{15}$$

Per trovare C_4 osservo che $\varphi_3(0)$ è quanto dell'energia unità incidente esce dalla massa, cioè

$$C_4 = \varphi_3(0) = R = 1 - a - A_2 - A_3 , \tag{16}$$

dove A_3 è la porzione assorbita di φ_3. Ora

$$A_3 = \int_0^\infty \frac{a}{n} C_4 e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} = C_4 \sqrt{a} ,$$

e quindi sostituendo in (16) e risolvendo:

$$C_4 = \frac{1 - \sqrt{a}}{1 + \sqrt{a}} .$$

Ne consegue

$$\varphi_3 = \frac{1 - \sqrt{a}}{1 + \sqrt{a}} e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} \tag{17}$$

$$A_3 = \frac{1 - \sqrt{a}}{1 + \sqrt{a}} \sqrt{a} . \tag{18}$$

5. Riassumendo: In ogni punto della massa considerata, le quantità di energia propagantisi sono:

$$\left\{\begin{array}{ll} (1) & \varphi_1 = e^{-\frac{x}{n}} \\ (13) & \varphi_2 = e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}} \\ (17) & \varphi_3 = \dfrac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}}\, e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} \end{array}\right.$$

e quindi si propaga verso l'interno

$$(19) \qquad \varphi_1 + \varphi_2 = e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}},$$

mentre verso l'esterno si propaga la quantità:

$$(20) \qquad \varphi_3 = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}}\, e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}}.$$

Entrambe seguono la legge esponenziale mentre la (13) no, e presenta un massimo per una profondità

$$x = -\frac{n}{2}\frac{\log a}{1-\sqrt{a}}$$

che cresce con n, cioè con la rarefazione della massa, e col diminuire di a.

L'assorbimento totale e il potere riflettente saranno:

$$(21) \qquad A = a + A_2 + A_3 = 2\frac{\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}} > a,$$

$$(22) \qquad R = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}}.$$

Il rapporto

$$(23) \qquad \frac{A}{a} = \frac{2}{a+\sqrt{a}}$$

ci dice che l'efficacia della suddivisione della massa è tanto maggiore quanto a è più piccolo, per cui se nelle diverse parti dello spettro a presenta notevoli differenze, A le presenterà molto attenuate.

Le curve della fig. 2 fanno vedere come dipendano A e R da a. Si vede p. es. che, mentre a varia da 0,9 a 0,5, A varia da 0,974 a 0,829 e poichè non è probabile che a assuma valori piccoli possiamo ammettere che l'emissione e l'assorbimento siano *sensibilmente* eguali a quelli del corpo nero.

Non è forse inopportuno notare che vale anche la legge del coseno e che per conseguenza le variazioni d'intensità sul disco solare sono dovute esclusivamente all'assorbimento dell'atmosfera solare.

6. Ho già detto che la presenza dei gas intorno alle particelle deve avvicinare ancor più l'emissione a quella del corpo nero. Restano da vedere gli effetti della diffrazione e della variazione del potere riflettente coll'angolo d'incidenza.

Il primo effetto è simmetrico rispetto al piano diametrale della goccia perpendicolare al raggio incidente, presentando un minimo per questo piano. Ciò farà variare la distribuzione dell'energia intorno alla goccia, ma non impedirà che una metà si trovi da una parte del piano diametrale parallelo al piano limite, e l'altra metà dalla parte opposta. La sola azione che potrà

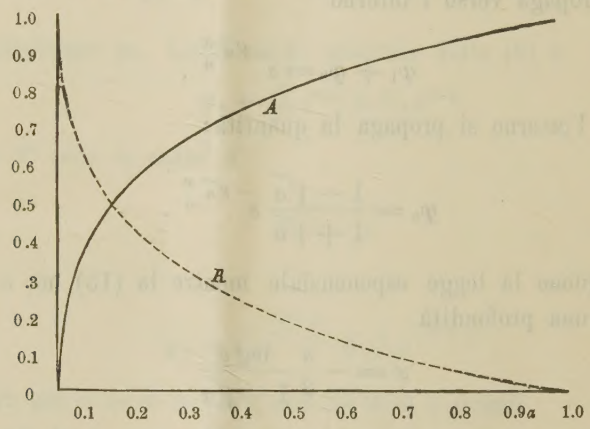


Fig. 2.

avere sul valore di A sarà dovuta al suo effetto combinato colla variazione del potere riflettente: essa sarà ad ogni modo trascurabile.

Resta a vedere l'effetto della variazione di r. Ciò farà variare i coefficienti delle equazioni (3) e (4) e i risultati saranno più complicati.

Ma si può vedere facilmente, e me lo conferma un calcolo fatto in un caso particolare, che le variazioni non saranno notevoli, perchè l'aumento di r coll'angolo d'incidenza, farà da una parte penetrare più profondamente nella massa l'energia, d'altra parte farà crescere la porzione di φ_3 che si riflette verso l'esterno, stabilendosi così un certo compenso.

In complesso dunque si può conchiudere che *la fotosfera solare irradia come un corpo perfettamente o almeno approssimatamente nero.*

E. M.